

1863. **ANNALEN** **No. 6.**  
**DER PHYSIK UND CHEMIE.**  
**BAND CXIX.**

**I. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Con-**  
**stanten des Alkohols von Substanz und Gestalt**  
**des benetzten festen Körpers;**  
**von Ludwig Wilhelmy.**

(Vorgetragen in der Sitzung der physik. Gesellschaft vom 24. April 1863).

Die aus dem Nachlaß von Wertheim veröffentlichte Untersuchung desselben über Capillarität <sup>1)</sup> führte zu dem für die Theorie ungemein wichtigen Resultat (welches übrigens durch eine kurze Mittheilung <sup>2)</sup> bereits bei Lebzeiten des Verfassers bekannt geworden war), daß das Volum der an einem festen Körper capillar gehobenen Flüssigkeit nicht der Länge der Contact-Linie zwischen Flüssigkeit und fester Substanz einfach proportional, vielmehr auch von der Gestalt der letzteren, durch welche die Krümmung jener Linie bedingt wird, abhängig sey. —

Wertheim hatte die, pro Längen-Einheit der Contact-Linie gehobene Flüssigkeits-Menge überdies abhängig gefunden von der Oberflächen-Beschaffenheit der Wand, nämlich von dem Grade ihrer Politur, dagegen konnte er einen Einfluß der Substanz der Wand für die Fälle, auf welche sich seine Untersuchung erstreckte (Platin, Kupfer, Messing und Glas), nicht wahrnehmen.

Die Art und Weise, wie Wertheim die Verschiedenheit der pro Längen-Einheit gehobenen Flüssigkeits-Volum

1) *Annales de Ch. et Phys.* T. 63, p. 129.

2) *Comptes rend.* T. 44, p. 1022.

aus der verschiedenen Dicke der auf der Oberfläche der festen Substanz verdichteten und an derselben unverschieblich haftenden Flüssigkeits-Schicht zu erklären versucht, erscheint durchaus unklar und wenig befriedigend, die Thatsache selbst aber höchst interessant und daher eine Bestätigung derselben, womöglich auf einem anderen weniger umständlichen Wege, äußerst wünschenswerth. Ein solcher Weg schien sich durch eine Methode darzubieten, welche das Gewicht der an einem eingetauchten festen Körper capillar gehobenen Flüssigkeit pro Längen-Einheit der Contact-Linie unmittelbar durch Wägungen zu bestimmen gestattet. Man gelangt zu dieser Methode zunächst durch eine einfache Betrachtung, findet aber ihre theoretische Begründung auch ausführlich bei Poisson *Theorie de l'action capillaire* p. 167.

Wird ein, an dem einen Arm einer Wage aufgehängter fester Körper bis zu einer gewissen Tiefe in eine benetzende Flüssigkeit eingetaucht, so verliert er bekanntlich so viel an seinem Gewicht als die Flüssigkeit wiegt, welche er verdrängt; anderseits kommt aber zu seinem, den einen Arm des Hebels belastenden Gewichte noch das des Flüssigkeits-Volums hinzu, welches aus dem allgemeinen Niveau durch capillare Erhebung herausgezogen und nun an der Wand des hebenden Körpers aufgehängt ist.

Nennt man  $P$  das Gewicht des Körpers in Luft,  $II$  das Gewicht, welches ihn das Gleichgewicht hält, wenn er bis zu einem bestimmten Punkte eingetaucht ist, so daß sich der Antheil  $\nu$  seines Gesamt-Volums innerhalb der Flüssigkeit befindet, ferner  $V$  das Gewicht des verdrängten,  $A$  das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeits-Volums, so ist offenbar:  $II = P - V + A$ . Hierin sind  $II$  und  $P$  unmittelbar durch die Wägung gegeben,  $A$  ist  $= \alpha \lambda$ , wenn  $\lambda$  die Länge der Berührungslinie zwischen festem Körper und Flüssigkeit,  $\alpha$  das Gewicht der pro Längen-Einheit der Berührungslinie gehobenen Flüssigkeits-Menge, also diejenige Gröfse auf deren Ermittlung es uns wesentlich ankommt.

$V$  das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ist  $= vs$ , wenn  $s$  das spec. Gewicht der Flüssigkeit, oder vielmehr, wenn man annimmt, daß der feste Körper auf der Flächen-Einheit seiner Oberfläche  $o$  einen gewissen Antheil  $\beta$  der Flüssigkeit verdichtet:  $= vs - o\beta$ . Daß eine solche Verdichtung der Flüssigkeiten auf den Oberflächen fester Körper erfolgt, nimmt die Poisson'sche Capillaritäts-Theorie bekanntlich an, sie betrachtet diese Verdichtung sogar als wesentlich für den ganzen Vorgang, auch anderweitige Beobachtungen, namentlich auf spec. Gewichtsbestimmungen an Pulvern bezügliche Thatsachen sprechen hierfür. Vielleicht bieten unsere Untersuchungen Gelegenheit, darüber Auskunft zu erhalten, ob eine derartige Verdichtung stattfindet, und welche Werthe dieselbe annimmt, für den Augenblick wollen wir davon absehen und einfach  $V=vs$  setzen. Wie man sieht läßt sich eben die GröÙe  $\alpha$  aus obiger Gleichung finden, ausgedrückt in direct durch Beobachtung, d. h. durch Wägung und Messung zu bestimmen den GröÙen:  $\alpha = \frac{\Pi - P + vs}{\lambda}$ .

Diese Bestimmung von  $\alpha$ , d. h. von der Gewichts-Menge der an der Contactlinie zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten capillar gehobenen Flüssigkeit, sollte hier zunächst nur zur Prüfung der Wertheim'schen Resultate ausgeführt werden, indessen scheint dieselbe überhaupt wichtig zur Charakteristik der Cohäsions-Verhältnisse verschiedener Flüssigkeiten, zu welchen jene GröÙe  $\alpha$  offenbar in einer gewissen Beziehung steht, die wir hier einer kurzen Erörterung unterziehen wollen.

Da es zunächst nicht unsere Absicht ist ausführlicher auf die Theorie der Capillarität und auf die derselben zu Grunde liegenden Anschauungen einzugehen, so genügt es, daran zu erinnern, daß man nach der jetzt allgemein angenommenen Auffassung die Oberfläche der benetzbaren festen Substanz, an welcher die Flüssigkeit aufsteigt, sich überzogen denkt mit einer mehr oder weniger verdichteten, unverschieblich an derselben haftenden Flüssigkeits-Schicht,

von welcher das capillar gehobene Volum durch den innern Zusammenhang der Flüssigkeits-Theile getragen wird. Die Gröfse der Anziehung, mit welcher jene verdichtete Schicht nach einer der Schwere entgegengesetzten Richtung auf die gehobene Flüssigkeit wirkt, und wodurch sie dem Gewicht der letzteren das Gleichgewicht hält, wird abhängig seyn *erstens*: von der chemischen Natur der Flüssigkeit und von den, durch dieselbe bedingten, die innere Cohäsion der Flüssigkeit vermittelnden Molecular-Kräften; *zweitens*: von dem Grade der Verdichtung jener Schicht; *drittens*: von dem Winkel, unter welchem die gehobene Flüssigkeit in letztere verläuft.

Hiernach leuchtet ein, dafs man das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeits-Volums nicht unmittelbar als Maafs der innern Flüssigkeits-Cohäsion betrachten kann, dagegen wird dasselbe offenbar den Werth der durch die oben erwähnten Verhältnisse mitbestimmten Capillaritäts-Constanten angeben. Diese Constante, welche das capillare Verhalten charakterisirt, zu ermitteln für verschiedene Flüssigkeiten wird also unsere Methode geeignet seyn. Ebenso wie die Cohäsion wird auch sie von der chem. Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig seyn, insofern auch das Maafs der Verdichtung und die Gröfse des Berührungswinkels durch letztere bedingt ist, jedenfalls mufs aber das Gesetz der Abhängigkeit ein anderes seyn, schon deshalb, weil die Verdichtung und mithin auch jener Winkel zugleich von der Beschaffenheit der verdichtenden festen Substanz abhängig seyn wird, woraus dann zu schliessen ist, dafs die Capillar-Constante für ein und dieselbe Flüssigkeit verschiedene Werthe annehmen kann, je nach der Substanz des festen Körpers, mit welchem dieselbe in Berührung steht, was in Betreff der innern Flüssigkeits-Cohäsion nicht möglich ist.

Aus dieser kurzen Betrachtung ergibt sich, in wie weit es für die wichtige, neuerdings vielfach in den Vordergrund der Wissenschaft getretene Frage nach dem Zusammenhange zwischen chemischer Zusammensetzung und durch dieselbe



bedingten physikalischen Eigenschaften von Interesse seyn kann, unsere Wägungs-Methode zur Vergleichung des capillaren Verhaltens verschiedener chemischer Verbindungen anzuwenden, deren Zusammensetzung in einer bestimmten einfachen Beziehung zu einander steht. Für jetzt benutzen wir dieselbe, wie gesagt, nur zur Beantwortung der durch die Wertheim'sche Arbeit angeregten Fragen. Diese formuliren wir näher wie folgt:

Ist für ein und dieselbe Flüssigkeit bei derselben Temperatur die Menge der, an einer durch dieselbe benetzten festen Wand pro lineare Einheit der Berührungscurve capillar gehobenen Flüssigkeit *caeteris paribus* abhängig von der chemischen Natur der festen Substanz? Ist dieselbe abhängig von der physikalischen Beschaffenheit, in Sonderheit von dem Grade der Politur oder Rauigkeit der Oberfläche dieser letzteren? Endlich: ist sie abhängig von der Krümmung jener Berührungscurve?

Das Verfahren, welches zur Ermittlung der capillar gehobenen Flüssigkeits-Gewichte angewendet wurde, war nun folgendes:

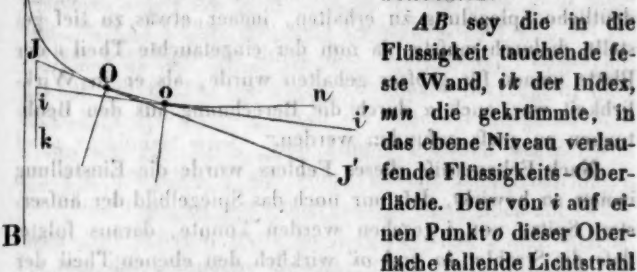
Auf Platten und Cylindern der anzuwendenden festen Substanzen von genau ermittelten Dimensionen wurden in beliebigen aber ebenfalls genau bestimmten Abständen untereinander möglichst parallele Linien gezogen. Auf diesen Platten oder Cylindern wurden Klemmschrauben oder Ringe, welche durch Reibung hafteten, verschoben, an denen Indices aus Silberdraht befestigt waren, deren Spitzen mit Genauigkeit auf eine der oben erwähnten Linien eingestellt werden konnten. Die so vorbereiteten Platten oder Cylindern wurden durch eine passende Vorrichtung an der Unterfläche der Schaal einer zu hydrostatischen Wägungen vorgerichteten, sehr genauen Wage aufgehängt, und zwar waren bei den Platten diese, an den beiden Enden der oberen Kante durch ein eingreifendes Häkchen befestigte Aufhängungsfäden über je eine Rolle an den Enden des tragenden Bügels geschlungen, durch deren Drehungen das entsprechende Platten-Ende nach Bedürfnis gesenkt und ge-

hoben werden konnte, bis eine horizontale Stellung der auf den Platten eingerissenen Striche erreicht war. Fig. 12 auf Tafel II wird genügen eine Vorstellung von dem angewendeten Apparate zu geben. *B* ist der um *o* drehbare Bügel, an dessen Enden die beiden Rollen *r* und *r'* angebracht sind, über welche die Fäden laufen, die an den Haken *h* und *h'* die Platte tragen. An *A* sind die beiden Klemmen *k* und *k'*, von denen die eine in Fig. 13 besonders dargestellt ist, angeschraubt und zwar so, daß die obere Spitze des Silberdraths, welcher als Index dient, genau mit einem der Theilstriche der Platte zusammenfällt.

Da es zunächst auf Ermittlung des Einflusses der Substanz ankam, so wurde mit den Versuchen an Platten aus verschiedenen Substanzen begonnen.

Die Flüssigkeit befand sich in einem Glastrog von 165<sup>mm</sup> Länge, 45<sup>mm</sup> Weite und 30<sup>mm</sup> Höhe. Die Platten wurden bis zu einem der Theilstriche eingetaucht, gewöhnlich wurden 4 Theilstriche zur Beobachtung benutzt. Es kam darauf an, daß der jedesmal gewählte Theilstrich genau in das ebene Niveau der Flüssigkeit fiel. Die oben erwähnten Klemmen mit Silber-Indices dienten dazu um dies zu erreichen; man mußte nämlich die beiden Enden der Platten soweit heben oder senken bis die Spitze jedes der beiden Indices genau mit ihrem Spiegelbild zusammenfiel. Hier entstand aber eine Schwierigkeit durch die Krümmung der Flüssigkeits-Oberfläche in der Nähe der Platte, da doch zugleich der Indexdraht, beaufs genauer Einstellung seiner Spitze auf den Strich, der Platte möglichst nahe stehen mußte. Man konnte daher nicht, wie etwa in dem analogen Fall bei der Einstellung einer Spitze auf einem Quecksilber-Niveau, von Oben her beobachten, vielmehr mußte der Index sich unter dem Theilstrich, also auch unter dem Niveau der Flüssigkeit befinden, das Auge mußte dann so gestellt werden, daß es die Index-Spitze, welche ihrem Spiegelbilde bis zum Zusammenfallen genähert war, durch einen die bereits wieder ebengewordene Flüssigkeits-Oberfläche, streifenden Strahl erblickte.

Um sich hierüber klar zu werden, darf man nur die nebenstehende Figur betrachten:



wird in die Richtung  $oi'$  reflectirt, das von einem in dieser Richtung befindlichen Auge gesehene Spiegelbild von  $i$  fällt mit  $i$  zusammen wenn  $ioi' = 180^\circ$ , d. h. wenn der Strahl auf die Normale in  $o$  senkrecht ist, also die Oberfläche tangirt. Soll nun durch dieß Zusammenfallen die Einstellung von  $i$  in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche bedingt werden, so muß sowohl der auffallende als der austretende, in das Auge gelangende Strahl  $oi'$  dieß Niveau in möglichster Annäherung streifend berühren, der spiegelnde Punkt  $o$  muß also, wie es unsere Zeichnung angiebt, schon in dem ebenen Theil der Oberfläche liegen, oder doch demselben sehr angenähert seyn. Wird dagegen die Spitze  $J$  in einem Punkte  $O$  gespiegelt, welcher noch dem gekrümmten Theil der Flüssigkeits-Oberfläche angehört und von diesem aus in der Richtung  $OJ'$  reflectirt, so sieht dann zwar auch, wenn  $JQJ' = 180^\circ$  ist, ein unterhalb des Niveaus in  $J'$  stehendes Auge das Spiegelbild von  $J$  mit  $J$  zusammenfallen, aber  $J$  ist nicht, wie es seyn sollte in jenes Niveau, sondern mehr oder weniger oberhalb desselben eingestellt.

Die richtige Einstellung der Index-Spitze in jenes Niveau ist von besonderer Wichtigkeit, jede Abweichung von derselben wird Veranlassung zu einem bedeutenden Fehler;

um diesen zu vermeiden muß also das Auge des Beobachters nach einer die ebene Oberfläche streifenden Linie gerichtet seyn. Anfangs wurde dieser Umstand nicht genügend berücksichtigt, vielmehr das Auge um eine möglichst deutliche Spiegelung zu erhalten, immer etwas zu tief gestellt, dadurch mußte, da nun der eingetauchte Theil  $v$  der Platte immer für größer gehalten wurde, als er in Wirklichkeit war, auch  $\alpha$  durch die Berechnung aus den Beobachtungen zu groß gefunden werden.

Nach Erkenntniß dieses Fehlers wurde die Einstellung immer so bewirkt, daß nur noch das Spiegelbild der äußersten Spitze von  $i$  gesehen werden konnte, daraus folgte, daß die Strahlen  $io$  und  $oi'$  wirklich den ebenen Theil der Oberfläche streiften. Nur die unter Berücksichtigung dieses Umstandes angestellten Beobachtungs-Reihen konnten absolut richtige Werthe für  $\alpha$  geben. Die älteren Beobachtungen, bei denen immer derselbe Fehler der Einstellung begangen war, gaben Resultate, welche zwar mit einem angenähert constanten Fehler behaftet sind, aber doch in ihrer Vergleichung noch Bedeutung und Interesse haben; ich theile daher auch aus diesen, wenn auch nicht die einzelnen Werthe, doch wenigstens die Mittelzahlen mit, um zu zeigen, daß auch für diese, welche alle um nahe gleich viel zu groß ausgefallen seyn müssen, der Gang der Veränderlichkeit ihres Werthes je nach Beschaffenheit der Substanz (ebenso auch später je nach der Beschaffenheit der Gestalt) der festen Wand, derselbe ist wie für die nach dem richtigen Beobachtungs-Verfahren erhaltenen.

Nächst dieser Fehlerquelle, welche aus einer unvollkommenen Einstellung der Indexspitze in das Niveau der Flüssigkeit hervorgeht, (dieselbe ist von um so nachtheiligerem Einflusse, je größer  $\frac{q}{\lambda}$ , wenn  $q$  der Querschnitt,  $\lambda$  der Umfang des eingetauchten Körpers, also bei Platten je größer  $\frac{ld}{2(l+d)}$  wenn  $l$  die Länge,  $d$  die Dicke der Platte, oder, da  $d$  gegen  $l$  sehr klein ist, je größer  $d$ ) ist eine andere

zu erwähnen, welche ihren Grund hat in der Ungenauigkeit der Wägungen, d. h. der Aequilibrirung eingetauchter Platten durch der andern Schaaale aufgelegte Gewichte. Eine eigentliche Wägung ist nämlich in diesem Falle nicht möglich, da das Herausziehen oder Einsenken der Platte bei gestörtem Gleichgewicht durch den Widerstand, welcher aus der Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche hervorgeht, oder wenn man lieber will, durch die innere Flüssigkeits-Reibung verhindert wird. Man konnte indessen bei der von mir angewendeten Wage eine Tendenz zum Ausschlagen der Zunge nach der einen oder andern Seite noch mit Leichtigkeit wahrnehmen, wenn das Uebergewicht 2 Mgr. betrug. Da nun das gefundene Gewicht durch  $\lambda$  (in unserem Fall fast  $= 200^{mm}$ ) dividirt wurde, um  $\alpha$  zu finden, so entsteht hierdurch in dem Werth von  $\alpha$ , der in Mgr. ausgedrückt angegeben wird, höchstens eine Unsicherheit von 0,01. Bei Anwendung der später zu erwähnenden Cylinder ging übrigens die zu erreichende Genauigkeit der Wägung viel weiter und zwar um so mehr, je kleiner der Radius desselben war. Diese Fehlerquelle ist daher gegen die vorerwähnte aus der Einstellung der Spitze ins Niveau als verschwindend zu betrachten.

Die Einstellung der Index-Spitze auf den Strich der Platte kann natürlich mit großer Schärfe ausgeführt werden; hierbei aber, so wie bei Beobachtung der Verrückung der Zunge an der Wage nach der einen oder nach der andern Seite, kann man sich mit Vortheil einer Lupe bedienen.

Zunächst kam es nun darauf an, die Brauchbarkeit der Methode dadurch zu prüfen, daß für einige bekannte Fälle die Werthe der gesuchten Constanten bestimmt, und mit den von andern Beobachtern gefundenen verglichen wurden. Zu dem Ende wurden Beobachtungen mit einer in der erwähnten Weise getheilten Glasplatte zuerst in Wasser, dann in Alkohol angestellt; die erhaltenen Werthe wurden unter Berücksichtigung der verschiedenen Bedeutung der Constanten mit den von Gay-Lussac und von Hagen

mitgetheilten Zahlen verglichen. Für *Wasser*, dessen Oberfläche stets erneuert wurde, ergab sich mir als Mittel aus einer längeren Beobachtungs-Reihe  $\alpha = 7,945$ , aus Gay-Lussac's Resultaten leitet Poisson für seine Constante  $a^2$ , welche gleich unserem  $2\alpha$ , ab:  $a^2 = 15,1299$ , also  $\alpha = 7,565$ . Hagen fand, indem er die Pariser-Linie zur Einheit nahm, für seine Constante  $m$ , welche die analoge Bedeutung hat wie unser  $\alpha$ , im Maximum 1,485, hieraus durch Reduction auf Millimeter  $\alpha = 7,558$ . Ebenso erhielt ich für Alkohol als Mittel aus 20 Ablesungen, die in Folge des oben erwähnten Fehlers bei der Einstellung ebenso wie die zuvor angeführten mit *Wasser*, einen etwas zu großen Werth geben mußten,  $\alpha = 2,9716$ . Nach Gay-Lussac's Versuchen ist, wie Poisson angiebt,  $a = 2,4655$ , also  $\frac{a^2}{2} = \alpha = 3,0393$ , Hagen dagegen findet  $m = 0,573$  und daraus folgt:  $\alpha = 2,9163$ .

Nach diesen Ergebnissen durfte man sich von der neuen Methode allerdings brauchbare Resultate versprechen; zur Anstellung vergleichender Versuche, welche den Einfluss der Verschiedenheit der Substanz und der Gestalt nachweisen sollten, schien aber *Wasser*, theils wegen der von Hagen und Anderen beobachteten Veränderlichkeit der Oberfläche die auch in unseren Bestimmungen wiederzuerkennen war, theils wegen der Schwierigkeit der Benetzung nicht anwendbar; viel geeigneter zeigte sich Alkohol, bei welchem beide nachtheilige Umstände sehr wenig hervortreten. Eine vollständige Benetzung, welche bei *Wasser* immer nur nach sorgfältiger und mühsamer Reinigung der Platten erreicht wird, trat bei diesem immer ein, sobald nur die Platten durch vorgängiges Abspülen mit Alkohol von anhaftenden Staubtheilchen u. dergl. gereinigt waren. Anfangs wurde der als absoluter im Handel vorkommende, immer noch etwas wasserhaltige Alkohol angewendet, später wurde durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfreier Alkohol dargestellt, welcher sich indess im Verlauf der Untersuchung, bald wieder durch Wasseranzie-

hung ein wenig veränderte. Vor jeder Beobachtungs-Reihe wurde das spec. Gewicht neu bestimmt und der gefundene Werth bei der Berechnung von  $\alpha$  benutzt.

Die angewendeten Platten waren folgende (ihre Dimensionen hatte mein Freund Quincke die Gefälligkeit mit dem von ihm in Pogg. Ann. Bd. 105, S. 12 beschriebenen Kathetometer für mich zu bestimmen):

**Platte I. Spiegelglas.** Länge  $l = 94,844^{\text{mm}}$ , Dicke  $d = 1,6475^{\text{mm}}$ .

Mittler Abstand des unteren Plattenrandes

von Strich 1  $= 10,1915^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,2195^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,1355^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 25,3475^{\text{mm}}$

**Platte II. Spiegelglas.**  $l = 95,65^{\text{mm}}$   $d = 1,682^{\text{mm}}$ .

Mittler Abstand des unteren Randes

von Strich 1  $= 10,479^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,456^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,521^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 25,462^{\text{mm}}$

**Platte III. Messing.**  $l = 95^{\text{mm}}$ ,  $d = 2,018^{\text{mm}}$ .

Mittler Abstand des unteren Randes

von Strich 1  $= 10,094^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,123^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,096^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 24,976^{\text{mm}}$

**Platte IV. Silber.** (99 procentig)  $l = 100,875$   $d =$

$1,6272^{\text{mm}}$ .

Mittlerer Abstand des unteren Randes

von Strich 1  $= 10,122^{\text{mm}}$

von Strich 2  $= 15,123^{\text{mm}}$

von Strich 3  $= 20,144^{\text{mm}}$

von Strich 4  $= 25,090^{\text{mm}}$



**Platte V. Aluminium.**  $l = 100,6375\text{ mm}$   $d = 1,557\text{ mm}$

Abstand des unteren Randes

von Strich 1 =  $10,095\text{ mm}$

von Strich 2 =  $15,102\text{ mm}$

von Strich 3 =  $20,106\text{ mm}$

von Strich 4 =  $24,974\text{ mm}$

**Platte VI. Zink.**  $l = 95,1125\text{ mm}$   $d = 1,692\text{ mm}$

Abstand des unteren Randes

von Strich 1 =  $9,9935\text{ mm}$

von Strich 2 =  $15,050\text{ mm}$

von Strich 3 =  $20,090\text{ mm}$

von Strich 4 =  $25,100\text{ mm}$

Die vier Metallplatten waren von Hr. Mechanikus Sauerwald angefertigt, hatten möglichst genau parallele Flächen und waren glatt abgerieben aber nicht polirt.

Bei den Beobachtungen wurde im Allgemeinen so verfahren, daß zuerst das Gewicht der Platte, nebst den auf Theilstrich 1 eingestellten Klemmen, in Luft bestimmt, dann Alkohol in den Glastrog gegossen und nun die Aufhängung der Platte durch die obenerwähnten Rollen am Ende des Bügels, der an der Unterseite der Wageschaale angebracht war, so regulirt wurden, daß die äußersten Spitzen beider Indices eben mit ihren Spiegelbildern zusammenfielen. Dann wurde die Wage ins Gleichgewicht gebracht, das erforderliche Gewicht notirt, darauf die Platte herausgenommen, die Indices auf Strich 2 eingestellt, Alkohol nachgegossen, um die Oberfläche immer zu erneuern, und wieder die Aufhängung der Platte bis zur geforderten, auf die erwähnte Weise erkennbaren, Stellung der Indexspitzen geändert. In gleicher Weise wurde dann auch bei Strich 3 und 4 verfahren.

In einigen Fällen fing man die Beobachtungsreihe mit dem obersten Strich, also mit 4 an und nahm dann Alkohol mit einem kleinen Glasheber heraus um das Niveau zu erniedrigen, namentlich geschah dies bei den später zu erwähnenden Cylindern, deren Aufhängung unveränderlich war und nicht durch Rollen regulirt werden konnte, doch

zeigte sich dies minder zweckmäßig, da der Alkohol dabei durch Wasser-Anziehung schneller verändert wurde.

Zur Berechnung der Capillaritätsconstanten  $\alpha$  im oben angeführten Sinne, wonach dieselbe das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeitsvolums pro Millimeter der Berührungslinie zwischen festem Körper und Flüssigkeit in Milligrammen ausdrückt, erhält man dann folgenden Ausdruck: 1)  $\Pi = P + 2(l + d)\alpha - ldhs - k$ , worin  $k$  Gewichtsverlust der beiden Klemmen in der angewendeten Flüssigkeit,  $l$  Länge,  $d$  Dicke der Platte,  $h$  Höhe des eingetauchten Plattenstückes und daraus:

$$\alpha = \frac{\Pi - P + k + ldhs}{2(l + d)}$$

Hierbei ist angenommen, daß die Capillar-Erhebung an der ganzen Oberfläche der Platte denselben Werth erhält, wovon freilich an den Kanten nicht unerheblich abgewichen wird. Bei der sehr bedeutenden Länge der Platten wird es indessen gestattet seyn, diese Abweichung zu vernachlässigen.

Indem ich mich nun zur Mittheilung der Beobachtungsergebnisse wende, will ich zuerst in Reihe I. die Mittel aus den älteren Beobachtungen, bei denen das Auge nicht genau in das Niveau der Flüssigkeits-Oberfläche gestellt wurde, anführen und zwar so, daß ich für die Platten aus verschiedenen Substanzen, welche sämmtlich mit glatter Oberfläche angewendet wurden, die Werthe von  $\alpha$  angebe, und zwar zuerst so wie sie bei der Einstellung für die einzelnen Striche gefunden wurden, sodann die Mittel aus sämmtlichen verschiedenen Einstellungen. Das specifische Gewicht des für diese Versuche angewendeten Alkohols schwankte von 0,794 bis 0,809 bei 15°, ohne daß sich den Dichtigkeits-Unterschieden entsprechende constante Verschiedenheiten im Werth der Capillarconstanten hätten nachweisen lassen.

Die für  $\alpha$  gefundenen Mittelwerthe waren folgende:

|          |                   |          |                   |
|----------|-------------------|----------|-------------------|
| Strich 1 | $\alpha = 36,358$ | Strich 1 | $\alpha = 36,358$ |
| Strich 2 | $\alpha = 36,316$ | Strich 2 | $\alpha = 36,316$ |
| Strich 3 | $\alpha = 36,316$ | Strich 3 | $\alpha = 36,316$ |
| Strich 4 | $\alpha = 36,316$ | Strich 4 | $\alpha = 36,316$ |

## Beobachtungsreihe I.

|                | Glas-<br>platte I. | Messing-<br>platte | Silber-<br>platte | Zink-<br>platte | Aluminium-<br>platte |
|----------------|--------------------|--------------------|-------------------|-----------------|----------------------|
| bei Strich 1   | 2,9671             | 2,8727             | 2,8092            | 2,7858          | 2,5391               |
| bei Strich 2   | 3,1015             | 3,0855             | 2,8921            | 2,6972          | 2,6059               |
| bei Strich 3   | 3,0321             | 3,1831             | 3,0367            | 2,7964          | 2,6626               |
| bei Strich 4   | 3,1339             | 3,2546             | 3,1399            | 2,8457          | 2,6415               |
| Allgem. Mittel | 3,0587             | 3,0740             | 2,9695            | 2,7813          | 2,6123               |

Bevor ich an diese Zahlen weitere Bemerkungen knüpfe, lasse ich die Werthe der Beobachtungsreihe II. folgen, welche bei möglichst sorgfältiger Einstellung des Auges in das jedesmalige Niveau der Oberfläche für die verschiedenen Platten und für die verschiedenen Striche derselben Platte erhalten wurden, und zwar gebe ich hier die einzelnen Beobachtungsergebnisse, damit man sehe, wie weit die verschiedenen Beobachtungsreihen mit einander übereinstimmen. Dieser Zusammenstellung der durch Rechnung abgeleiteten Werthe von  $\alpha$  schicke ich überdies noch das unmittelbar durch Beobachtung gefundene Detail einiger Versuche voraus, bei denen die Glasplatte II. benutzt wurde, um durch diesen willkürlich herausgegriffenen Fall zu zeigen, wie groß etwa die Abweichungen der durch die einzelnen Wägungen erhaltenen Zahlen waren.

Beobachtungen vom 14. März mit Glasplatte II.

$s = 0,79307$  bei  $18^{\circ},2$ .

$P = 38,016$   $k = 0,6276$ .

|                          | Beob. 1.   | Beob. 2. |
|--------------------------|------------|----------|
| Eingetaucht bis No. 1 II | $= 36,536$ | $36,537$ |
| No. 2 II                 | $= 35,934$ | $35,926$ |
| No. 3 II                 | $= 35,290$ | $35,290$ |
| No. 4 II                 | $= 34,667$ | $34,669$ |

Beobachtungen vom 15. März mit Glasplatte II.

$s = 0,79279$  bei  $19^{\circ}$ .

$P = 38,050$  (bei etwas veränderter Aufhängung)

$k = 0,6273$

|                             | Beob. 1.   | Beob. 2. |
|-----------------------------|------------|----------|
| Eingetaucht bis Strich 1 II | $= 36,559$ | $36,557$ |
| bis Strich 2 II             | $= 35,948$ | $35,948$ |
| bis Strich 3 II             | $= 35,316$ | $35,317$ |
| bis Strich 4 II             | $= 34,684$ | $34,687$ |

Hierauf lasse ich die Uebersicht aller aus den Beobachtungs-Resultaten der Reihen II. berechneten Werthe von  $\alpha$  folgen:

Beobachtungsreihe II. Temperatur der Flüssigkeit 17 bis 19°). Der bei diesen Beobachtungen angewendete Alkohol war immer wasserfrei (spec. Gew. 0,793 bei 17°,5) oder doch nur wenig durch Wasser-Ansichung während des Versuchs verändert.

| Strich | Glasplatte | Silberplatte | Messingplatte | Zinkplatte | Aluminiumplatte |
|--------|------------|--------------|---------------|------------|-----------------|
| 1      | 2,4226     | 2,7399       | 2,5547        | 2,4493     | 2,4175          |
|        | 2,4226     | 2,5936       | 2,4568        | 2,4234     | 2,3685          |
|        | 2,4391     | 2,6751       | 2,6248        | 2,3537     | 2,3862          |
|        | 2,4288     | 2,6751       | 2,6042        | 2,3124     | 2,3862          |
|        | 2,4241     | 2,6709       | 2,5601        | 2,3847     | 2,3862          |
|        | 2,4274     |              |               |            | 2,3889          |
| 2      | 2,5927     | 2,7444       | 2,7010        | 2,5019     | 2,4272          |
|        | 2,5516     | 2,6761       | 2,6701        | 2,4348     | 2,4420          |
|        | 2,5567     | 2,6761       | 2,6866        | 2,3351     | 2,5045          |
|        | 2,5515     | 2,6804       | 2,6357        | 2,3558     | 2,4165          |
|        | 2,5515     | 2,6944       | 2,6734        | 2,4069     | 2,3920          |
|        | 2,5608     |              |               |            | 2,4451          |
| 3      | 2,6346     | 2,7614       | 2,6341        | 2,6218     | 2,4361          |
|        | 2,6346     | 2,6980       | 2,7371        | 2,5701     | 2,4508          |
|        | 2,5567     | 2,6209       | 2,6727        | 2,4095     | 2,4067          |
|        | 2,5927     | 2,6209       | 2,6320        | 2,4818     | 2,3871          |
|        | 2,5972     | 2,6753       | 2,6690        | 2,5208     | 2,3969          |
|        | 2,6032     |              |               |            | 2,4155          |
| 4      | 2,5911     | 2,8965       | 2,8237        | 2,4632     | 2,5085          |
|        | 2,6014     | 2,8477       | 2,7979        | 2,5459     | 2,4596          |
|        | 2,6400     | 2,7331       | 2,7928        | 2,4844     | 2,5090          |
|        | 2,6142     | 2,7331       | 2,8134        | 2,4689     | 2,4845          |
|        | 2,6297     | 2,8026       | 2,8069        | 2,4906     | 2,4356          |
|        | 2,6153     |              |               |            | 2,4794          |
| Mittel | 2,5517     | 2,7108       | 2,6774        | 2,4508     | 2,4322          |

Betrachten wir zunächst nur die allgemeinen Mittel, so ergibt sich aus diesen, daß die Capillar-Constante des Alkohols den größten Werth hat für Silber, einen jenem ersteren sehr nahe gleichkommenden für Messing, daß aber dieser Werth abnehmend kleiner wird für Glas, für Zink und für Aluminium. Ein ähnliches Resultat ergaben die

minder genauen Beobachtungen der ersten Reihe, nur erhielt hier Glas eine etwas andere Stellung. Dabei ist aber zu bemerken, daß mit Glas die ersten, mithin unvollkommensten Beobachtungen, überdies nur 2 Reihen, angestellt wurden, ferner daß gerade bei jenen der noch etwas wasserhaltige käufliche Alkohol benutzt wurde.

Außerdem zeigt sich aber noch in auffallender Weise, daß die Capillar-Constante der einzelnen Platten fast immer zunehmend größere Werthe annimmt, wenn sie aus Beobachtungen an höher gelegenen Strichen berechnet wird. Selbstverständlich dürfte dies nicht der Fall seyn; ein solches Vorkommen weist also darauf hin, daß bei unserer Berechnung noch eine Berichtigung angebracht werden muß, um die Constanz der Werthe von  $\alpha$  für alle Plattenstriche zu erreichen. Welcher Art diese Berichtigung seyn wird, darauf wurde schon Oben hingedeutet. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß auf der Platten-Oberfläche eine Flüssigkeitsschicht verdichtet wird; diese kann ein wahrnehmbares Gewicht besitzen, letzteres muß dann von dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit in Abzug gebracht werden. Ist  $\beta$  das auf der Oberflächen-Einheit verdichtete Flüssigkeitsgewicht, so wird  $2(l+d)h\beta$  von  $\pi$  abziehen seyn um den wahren Gewichtsverlust  $V$  der Platte zu finden.

Anderseits kann man aber auch die Unterschiede der aus den Ablesungen an Strich 1 und an Strich 4 erhaltenen Werthe für die Größe  $\alpha$  benutzen, um das Gewicht der auf der Flächen-Einheit der verschiedenen Platten verdichteten Flüssigkeit zu berechnen. Es wird nämlich unsere obige Formel unter Berücksichtigung dieser Oberflächen-Verdichtung:

$$2) \quad \pi = P + 2(l+d)(\alpha' + h\beta) - l d h s - k$$

$$\text{also für Strich 1} \quad \alpha' + h\beta = \frac{\pi - P + l d h s + k}{2(l+d)}$$

$$\text{für Strich 4} \quad \alpha' + k\beta = \frac{\pi - P + l d k s + k}{2(l+d)}$$

$$\text{Daraus:} \quad \beta = \frac{l d s (h - k) + \pi - \pi'}{2(l+d)(h - k)}$$

Benutzt man zu dieser Berechnung die sämmtlichen Beobachtungen aller Reihen, so erhält man folgende Mittelzahlen für  $\beta$  — denen indessen, weil die aus den einzelnen Reihen sich ergebenden Werthe bisweilen ziemlich große Unterschiede zeigen, nur geringes Vertrauen zu schenken ist.

Die auf 1 □ Millimeter einer Platte verdichtete Gewichtsmenge Alkohol in Milligrammen ausgedrückt, ist bei der Temperatur unserer Versuche ( $17^{\circ} - 19^{\circ}$ )

$$\text{Für Glas} \quad \beta = 0,0125932$$

$$\text{für Silber} \quad \beta = 0,0151214$$

$$\text{für Messing} \quad \beta = 0,0232646$$

$$\text{für Zink} \quad \beta = 0,007089$$

$$\text{für Aluminium} \quad \beta = 0,0071589.$$

Diese Zahlen können nun wieder benutzt werden, um aus den mit  $\alpha$  bezeichneten, noch mit einem Fehler behafteten Werthen nach der Gleichung:  $\alpha' = \alpha - h\beta$ , worin  $h$  der Abstand irgend eines Strichs vom unteren Plattenrand, den wahren Werth  $\alpha'$  des Capillaritätscoëfficienten, der für jeden Strich derselbe seyn muß, zu berechnen. Auf diese Weise sind folgende berichtigte Zahlen für die  $\alpha'$  der verschiedenen Platten gefunden:

#### Für Glas

$$\text{bei Strich 1. } \alpha' = 2,2954$$

$$\text{bei Strich 2. } \alpha' = 2,3662$$

$$\text{bei Strich 3. } \alpha' = 2,3438$$

$$\text{bei Strich 4. } \alpha' = 2,2947.$$

$$\text{Mittel: } \alpha' = 2,3250.$$

#### Für Silber

$$\text{bei Strich 1. } \alpha' = 2,5178$$

$$\text{bei Strich 2. } \alpha' = 2,4657$$

$$\text{bei Strich 3. } \alpha' = 2,3707$$

$$\text{bei Strich 4. } \alpha' = 2,4232.$$

$$\text{Mittel: } \alpha' = 2,4444.$$

**Für Zink**

|               |                     |
|---------------|---------------------|
| bei Strich 1. | $\alpha' = 2,3139$  |
| bei Strich 2. | $\alpha' = 2,3002$  |
| bei Strich 3. | $\alpha' = 2,3784$  |
| bei Strich 4. | $\alpha' = 2,3127$  |
| Mittel:       | $\alpha' = 2,3263.$ |

**Für Aluminium**

|               |                     |
|---------------|---------------------|
| bei Strich 1. | $\alpha' = 2,3166$  |
| bei Strich 2. | $\alpha' = 2,3370$  |
| bei Strich 3. | $\alpha' = 2,2716$  |
| bei Strich 4. | $\alpha' = 2,3006.$ |
| Mittel:       | $\alpha' = 2,3065.$ |

**Für Messing**

|               |                     |
|---------------|---------------------|
| bei Strich 1. | $\alpha' = 2,3253$  |
| bei Strich 2. | $\alpha' = 2,3216$  |
| bei Strich 3. | $\alpha' = 2,2015$  |
| bei Strich 4. | $\alpha' = 2,2248.$ |
| Mittel:       | $\alpha' = 2,2683.$ |

Die für die verschiedenen Striche derselben Platten gefundenen Werthe von  $\alpha'$  stimmen auch jetzt noch nicht genau überein, was zum Theil seinen Grund darin haben mag, daß zur Berechnung von  $\beta$  auch die minder zuverlässigen Beobachtungen der Reihen I. benutzt wurden. Namentlich sind für Messing die Abweichungen bedeutend; hier aber ist auch wohl der angewendete Werth von  $\beta$  entschieden zu groß. Nimmt man statt dessen  $\beta = 0,0135$ , wie es sich dann aus den Beobachtungen der Reihe II. ergeben würde, so erhält man in besserer Uebereinstimmung

|               |                     |
|---------------|---------------------|
| für Strich 1. | $\alpha' = 2,4238$  |
| für Strich 2. | $\alpha' = 2,4692$  |
| für Strich 3. | $\alpha' = 2,3977$  |
| für Strich 4. | $\alpha' = 2,4697.$ |
| Mittel:       | $\alpha' = 2,4476.$ |

und dies wollen wir als den berichtigten mittleren Werth des Capillaritätscoefficienten des Alkohols für Messing betrachten.

Durch diese Berichtigung — deren Zulässigkeit freilich



noch zweifelhaft erscheint — rücken sich nun die für die Capillarconstante des Alkohols an den verschiedenen festen Körpern gefundenen Werthe einander näher, demnach bleibt immer ein nicht unbeträchtlicher Unterschied bei wenig veränderter Reihenfolge, nämlich um dies nochmals zusammenzustellen:

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| $\alpha'$ für Messing   | = 2,4476  |
| $\alpha'$ für Silber    | = 2,4414  |
| $\alpha'$ für Zink      | = 2,3263  |
| $\alpha'$ für Glas      | = 2,3250  |
| $\alpha'$ für Aluminium | = 2,3065. |

Danach scheint, was sich auch gegenseitig bedingen möchte, an den verschiedenen untersuchten festen Substanzen nicht nur ein verschiedenes Quantum Alkohol pro Flächeneinheit verdichtet, sondern auch ein verschiedenes Quantum pro lineare Einheit der Berührungslinie gehoben zu werden. — Ob sich dasselbe Resultat auch für andere Flüssigkeiten ergibt, dies zu entscheiden, muß fernerer Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zur Beantwortung der Frage 2 nach dem Einfluß der physikalischen Oberflächen-Beschaffenheit, also des Grades der Politur, welche die Platten besitzen, sind unsere bisherigen Versuche noch nicht ausreichend. Wägungen, angestellt mit der durch Abreiben mit Sandpapier rauh gemachten Messingplatte, welche nach dem bei der Einstellung beobachteten Verfahren der Beobachtungs-Reihe I. angehören, geben etwas kleinere Werthe für  $\alpha$ , als für die glatten Platten gefunden waren, nämlich:

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| für Strich 1 | $\alpha$ = 2,6346 |
| für Strich 2 | $\alpha$ = 2,8624 |
| für Strich 3 | $\alpha$ = 2,9273 |
| für Strich 4 | $\alpha$ = 3,0165 |

Im Mittel  $\alpha$  = 2,8602, was mit Wertheim's Angaben übereinstimmen würde, welcher ebenfalls die gehobene Flüssigkeitsmenge um so größer findet, je besser die Politur der Platte<sup>1)</sup>, doch sind

1) *Ann. de Ch. et Ph. T. 63, p. 172.*

unsere Beobachtungen hierüber noch zu wenig zahlreich, um etwas Bestimmtes aussagen zu können.

Wir wenden uns nun zu dem Einfluß der Krümmung der Berührungslinie zwischen Flüssigkeit und festem Körper.

Wertheim hatte gefunden<sup>1)</sup>, daß das Volum der gehobenen Flüssigkeit pro 1 Millimeter der Berührungslinie an der Außenseite eines Cylinders (W. giebt nicht an, aus welcher Substanz seine Platten und Cylinder verfertigt waren) kleiner ist als an der ebenen Fläche einer Platte und zwar um so mehr je kleiner der Durchmesser des Cylinders. Für Alkohol wurden von ihm folgende zusammengehörige Werthe des gehobenen Volums und der Cylinderdurchmesser gefunden:

Volumen von 1 Millimeter der Berührungslinie bei 10 bis 15° getragen, in Cubik-Millimeter:

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Platte               | 3,169 |
| Cylinder $d = 34,25$ | 3,021 |
| $d = 14,92$          | 2,764 |
| $d = 4,86$           | 2,730 |
| $d = 1,648$          | 1,532 |
| $d = 0,676$          | 1,398 |
| $d = 0,332$          | 0,774 |

Meine Absicht war, dies für die Theorie, wie auch W. hervorhebt, so ungemein wichtige Resultat nach der von mir angewendeten Methode zu prüfen. Ich ließ mir zu dem Ende Cylinder von verschiedenem Durchmesser aus Messing, Zink und Aluminium anfertigen und dieselben mit ringförmigen parallelen Strichen zum Zweck der Einstellung und an dem einen Ende mit genau centrirtten Oesen behufs der horizontalen Aufhängung an der Unterseite der Wageschale versehen. — Auf den dickeren Cylindern waren Ringe aus Messing, an welche 3 Indices aus Messing angelöthet waren, verschieblich, um mit Hülfe derselben in der früher erwähnten Weise durch Spiegelung der Indexspitzen die Einstellung der Striche in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche zu bewirken. Bei den dünneren Cylindern

1) *Ann. de Ch. et Ph.* T. 63, p. 197.

liefs sich das Spiegelbild der Striche selbst zur Einstellung benutzen. Die so vorgerichteten Cylinder wurden mittelst eines Fadens von passender Länge an dessen beiden Enden sich zwei Oesen befanden, direct an den Haken *H* der Schaafe auf Tafel II, Fig. 12 aufgehängt. Fig. 14 ebendasselbst giebt eine Anschauung eines solchen Cylinders mit aufgesetzter Klemme. In Fig. 15 ist die ringförmige, bei *a* aufgeschnittene und dadurch federnde Klemme besonders dargestellt.

Die Dimensionen der zu den Versuchen angewendeten Cylinder und die Abstände der auf denselben eingerissenen Theilstriche waren folgende:

**Messingcylinder I.** Durchmesser  $d = 14,918$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes von Strich 1 9,821 Millim.

von Strich 2 14,886

von Strich 3 16,866

von Strich 4 24,914

**Messingcylinder II.**  $d = 14,945$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes von Strich 1 9,979 Millim.

von Strich 2 15,027

von Strich 3 20,032

von Strich 4 25,092

**Messingcylinder III.**  $d = 5,009$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes von Strich 1 10,202 Millim.

von Strich 2 15,261

von Strich 3 20,267

von Strich 4 25,222

**Messingcylinder IV.**  $d = 1,529$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes von Strich 1 4,927 Millim.

von Strich 2 9,957

von Strich 3 14,902

von Strich 4 19,950

von Strich 5 24,518

**Zinkcylinder I.**  $d = 15,037$  Millimeter.

Abstand des unteren Randes von Strich 1 10,089 Millim.

von Strich 2 15,111

von Strich 3 20,143

von Strich 4 25,180

**Zinkcylinder II.  $d = 5,0115$  Millimeter.**

Abstand des unteren Randes von Strich 1 9,993 Millim.

von Strich 2 15,008

von Strich 3 20,037

von Strich 4 25,070

**Zinkcylinder III.  $d = 0,996$  Millimeter.**

Abstand des unteren Randes von Strich 1 4,996 Millim.

von Strich 2 10,036

von Strich 3 15,035

von Strich 4 20,014

von Strich 5 25,056

**Aluminiumcylinder I.  $d = 2,521$  Millimeter.**

Abstand des unteren Randes von Strich 1 4,960 Millim.

von Strich 2 9,986

von Strich 3 15,015

von Strich 4 20,043

von Strich 5 25,076

**Aluminiumcylinder II.  $d = 1,3305$  Millimeter.**

Abstand des unteren Randes von Strich 1 5,156 Millim.

von Strich 2 10,214

von Strich 3 15,224

von Strich 4 20,235

von Strich 5 25,269

**Aluminiumcylinder III.  $d = 0,7205$  Millimeter.**

Abstand des unteren Randes von Strich 1 4,964 Millim.

von Strich 2 9,994

von Strich 3 14,978

von Strich 4 20,001

von Strich 5 25,041

Der Messingcylinder I. war hohl bei einer Wandstärke von etwa 1 Millimeter, aber oben geschlossen; alle anderen Cylinder waren massiv.

Die Beobachtungen wurden wie oben erwähnt angestellt; sie zerfallen wieder in zwei Reihen, von denen die erstere die älteren Wägungen umfasst, bei denen noch nicht dafür gesorgt war, daß das Auge streifend an der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche hinblickte, sondern mehr von unten

her gesehen wurde. Diese, welche mit einem Fehler behaftet sind und dadurch zu groß ausfallen mußten, theile ich nur zur Bestätigung der anderen genaueren mit und gebe daher auch nur die Mittel. Bei der 2ten Beobachtungsreihe, bei welcher nur die Spitze vom Spiegelbilde des Indexdrahtes gesehen, also das Zusammenfallen von Gegenstand und Bild durch einen die ebene Flüssigkeits-Oberfläche streifenden Strahl beobachtet wurde, gab ich die Werthe des Coëfficienten  $\alpha$ , welche sich aus den einzelnen Beobachtungen durch Berechnung nach einer, der für Platten angewendeten analogen Formel ergeben. Es ist nämlich, wenn hier  $d$  den Durchmesser der Cylinder bedeutet, die anderen Buchstaben ihre frühere Bedeutung behalten,

$$\Pi = P + d\pi\alpha - \frac{d^2\pi}{4}hs - k$$

$$\text{also } \alpha = \frac{\Pi - P + k + \frac{d^2\pi hs}{4}}{d\pi}$$

### Beobachtungsreihe I. für Cylinder.

|              | Messingcylinder |           | Zinncylinder |            |
|--------------|-----------------|-----------|--------------|------------|
|              | I.              | III.      | I.           | II.        |
|              | $d=14,918$      | $d=5,009$ | $d=15,037$   | $d=5,0115$ |
| bei Strich 1 | 3,4492          | 3,0237    | 4,0041       | 3,0044     |
| bei Strich 2 | 3,7469          | 3,0119    | 4,6874       | 3,1886     |
| bei Strich 3 | 3,7255          | 3,0074    | 4,5521       | 3,2330     |
| bei Strich 4 | 3,7556          | 3,1674    | 4,6255       | 3,2373     |
| Mittel       | 3,6698          | 3,0526    | 4,4685       | 3,1658     |

Beobachtungsreihe II. für Cylinder. (Der bei  
wasserfrei oder nur wenig durch Wasser-

Temperatur der Flüss-

| Strich | Messing-<br>Hohley-<br>cylinder<br>mm<br>$d=14,918$ | Messing-<br>cylinder<br>mm<br>$d=14,955$                 | Messing-<br>cylinder<br>mm<br>$d=5,009$                            | Messing-<br>cylinder<br>mm<br>$d=1,529$                  | Zincky-<br>cylinder<br>mm<br>$d=15,037$                            |
|--------|---|--|--|--|--|
| 1      |   |  |  | 2,4341<br>2,3550<br>2,3280<br>2,5593<br>2,4191           |  |
| 2      | 3,0278<br>3,1408<br>3,1408<br>3,1031                | 2,7968<br>3,1161<br>3,1161<br>3,1161<br>2,9671<br>3,0224 | 2,6734<br>2,7686<br>2,7643<br>2,6563<br>2,4148<br>2,3354<br>2,6022 | 2,5569<br>2,2970<br>2,4010<br>2,3364<br>2,4610<br>2,4105 | 3,6431<br>3,6854<br>3,2536<br>3,5711<br>3,4005<br>4,1414<br>3,5992 |
| 3      | 3,4545<br>3,0512<br>3,1152<br>3,2036                | 2,9479<br>3,1608<br>3,2012<br>3,2012<br>3,0543<br>3,1131 | 2,6963<br>2,6328<br>2,5864<br>2,5991<br>2,5801<br>2,5801<br>2,6125 | 2,5257<br>2,3430<br>2,3950<br>2,3405<br>2,3517<br>2,3912 | 4,4094<br>4,5576<br>3,7722<br>3,8357<br>3,5491<br>4,0166<br>4,0234 |
| 4      | 3,6252<br>3,1259<br>3,2326<br>3,3279                | 4,0590<br>3,2714<br>3,3353<br>3,4417<br>3,5056<br>3,5226 | 2,7618<br>2,7834<br>2,7198<br>2,8914<br>2,4996<br>2,5419<br>2,6996 | 2,5756<br>2,4190<br>2,4986<br>2,3696<br>2,4657           | 4,1892<br>4,1046<br>3,8146<br>3,9606<br>3,8819<br>4,0090<br>4,1100 |
| 5      | 3,9282<br>3,2326<br>3,6593<br>3,6067                | 3,7589<br>3,8866<br>4,0568<br>4,1623<br>4,4612<br>4,0651 | 2,8469<br>2,8889<br>2,0248<br>2,7325<br>2,8215<br>2,8850<br>2,8666 | 2,7399<br>2,4530<br>2,4258<br>2,3322<br>2,4877           | 4,5343<br>4,8518<br>4,5025<br>4,2908<br>4,3139<br>4,5257<br>4,5032 |
| Mittel | 3,4103  | 3,4308   | 2,6952   | 2,4348   | 4,0590   |

diesen Beobachtungen angewendete Alkohol war immer Anziehung während der Versuche verändert.)

sigkeit 17 bis 19°.

| Zinkey-<br>linder | Zinkey-<br>linder | Aluminium-<br>cylinder | Aluminium-<br>cylinder | Aluminium-<br>cylinder |
|-------------------|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $d = 5,0115$      | $d = 0,996$       | $d = 2,521$            | $d = 1,3305$           | $d = 0,7205$           |
|                   | 2,1860            | 2,3548                 | 2,3398                 | 2,1444                 |
|                   | 2,5887            | 2,3548                 | 2,3398                 | 2,1003                 |
|                   | 2,4768            | 2,3548                 | 2,3398                 | 2,1224                 |
|                   | 2,4257            |                        |                        |                        |
|                   | 2,3077            |                        |                        |                        |
|                   | 2,2787            |                        |                        |                        |
|                   | 2,3406            |                        |                        |                        |
| 2,7611            | 2,3042            | 2,5960                 | 2,3828                 | 2,2885                 |
| 2,7611            | 2,3074            | 2,5644                 | 2,4307                 | 2,4210                 |
| 2,6487            | 2,3874            | 2,5802                 | 2,4068                 | 2,3548                 |
| 2,8202            | 2,3042            |                        |                        |                        |
| 2,4499            | 2,3042            |                        |                        |                        |
| 2,4340            | 2,3138            |                        |                        |                        |
| 2,6458            | 2,3202            |                        |                        |                        |
| 2,8716            | 2,4129            | 2,5859                 | 2,5312                 | 2,3375                 |
| 2,8716            | 2,4928            | 2,6490                 | 2,5527                 | 2,4700                 |
| 2,7948            | 2,4193            | 2,6175                 | 2,5420                 | 2,4038                 |
| 2,7439            | 2,4448            |                        |                        |                        |
| 2,7154            | 2,3362            |                        |                        |                        |
| 2,7154            | 2,3969            |                        |                        |                        |
| 2,7855            | 2,3426            |                        |                        |                        |
|                   | 2,4065            |                        |                        |                        |
| 2,9015            | 2,6781            | 2,6705                 | 2,5360                 | 2,4144                 |
| 3,0285            | 2,7581            | 2,7004                 | 2,5838                 | 2,4806                 |
| 3,0933            | 2,4480            | 2,6855                 | 2,5600                 | 2,4475                 |
| 3,0361            | 2,4736            |                        |                        |                        |
| 3,7719            | 2,3618            |                        |                        |                        |
| 3,8036            | 2,3618            |                        |                        |                        |
| 2,9391            | 2,2955            |                        |                        |                        |
|                   | 2,4824            |                        |                        |                        |
| 3,0295            | 2,8220            | 2,7702                 | 2,6197                 | 2,4493                 |
| 3,0295            | 2,5120            | 2,7955                 | 2,5958                 | 2,5376                 |
| 3,1504            | 2,3969            | 2,7829                 | 2,6078                 | 2,4935                 |
| 3,0869            | 2,5280            |                        |                        |                        |
| 2,5782            | 2,5647            |                        |                        |                        |
| 2,8322            |                   |                        |                        |                        |
| 2,9178            |                   |                        |                        |                        |
| 2,8221            | 2,4270            | 2,6042                 | 2,4913                 | 2,3644                 |



Es fand sich nun hier allerdings die Angabe von Wertheim bestätigt, wonach die pro Millimeter der Contactlinie gehobene Flüssigkeitsmenge um so geringer werden sollte, je kleiner der Radius des Cylinders, an dessen Aufsen- oder Innenseite die Flüssigkeit aufsteigt, je größer also die Krümmung der Berührungcurve; zugleich ergab sich aber das bemerkenswerthe Resultat, daß für Cylinder von einem Durchmesser = 15 Millimeter circa dieser als Capillaritäts-Constante  $\alpha$  bezeichnete Werth größer wurde als für ebene Platten, dann für Durchmesser = 5 Millimeter circa ungefähr dieselbe Größe erreicht, wie für ebene Platten, endlich für noch kleinere Durchmesser mehr und mehr abnahm, jedoch bedeutend langsamer als dies nach Wertheim's Angaben der Fall seyn mußte. — Besonders auffallend war es noch, daß bei Anwendung des Messingcylinders I. und des Zinkcylinders I., welche nahezu gleichen Durchmesser haben, für den Zinkcylinder der Werth von  $\alpha$  bedeutend größer gefunden wurde als für den Messingcylinder, während doch bei Anwendung von Platten sich ein umgekehrtes Verhältniß herausgestellt hatte. Es schien, wenn auch unwahrscheinlich, doch nicht ganz unmöglich, daß dieser Unterschied davon herrühren könne, daß hier ein massiver Zinkcylinder mit einem Messing-Hohlcylinder verglichen wurde, ich ließ daher auch einen massiven Messingcylinder (II.) von nahezu gleichem Durchmesser verfertigen, erhielt aber an diesem dasselbe  $\alpha$  wie an dem Hohlcylinder.

Auch hier zeigte sich übrigens wieder die Zunahme der Werthe von  $\alpha$ , welche aus den Beobachtungen an den höheren Strichen hergeleitet wurde, bei denen also ein größeres Stück des Cylinders eingetaucht war. Man muß also, wie es scheint, wieder annehmen, daß unserem zur Berechnung angewendeten Ausdruck noch ein auf die Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers bezügliches Glied hinzuzusetzen sey.

Führt man die Berechnung des Verdichtungs-Coëfficienten  $\beta$  in derselben Weise, wie oben geschehen, unter Benutzung aller Beobachtungen der Reihen I. und II. aus, so

finden sich folgende Werthe von  $\beta$ , die nicht nur verschieden sind für die verschiedenen Substanzen, sondern auch für Cylinder von verschiedenem Durchmesser aus derselben Substanz:

Messingcylinder I. u. II.  $\beta = 0,02554$

III.  $\beta = 0,020054$

IV.  $\beta = 0,009001$

Zinkcylinder I.  $\beta = 0,041520$

II.  $\beta = 0,021642$

III.  $\beta = 0,016511$

Aluminiumcylinder I.  $\beta = 0,0133878$

II.  $\beta = 0,0133557$

IV.  $\beta = 0,010001.$

Benutzt man dann diese Werthe von  $\beta$ , die aber, wegen nicht unerheblicher Abweichung der aus den einzelnen Beobachtungsreihen abgeleiteten, wenig zuverlässig sind, zur Berechnung des wahren Coëfficienten:

$\alpha' = \alpha - \beta h$ , so erhält man für die verschiedenen Cylinder folgende berichtigte Werthe der Capillaritäts-Constante  $\alpha'$ :

*Messing-Hohlcylinder I.*

bei Strich 1  $\alpha' = 2,8523$

bei Strich 2  $\alpha' = 2,8234$

bei Strich 3  $\alpha' = 2,8205$

bei Strich 4  $\alpha' = 2,9704$

Mittel:  $\alpha' = 2,8667$

*Messing-Volleycylinder II.*

bei Strich 1  $\alpha' = 2,7675$

bei Strich 2  $\alpha' = 2,7293$

bei Strich 3  $\alpha' = 3,0110$

bei Strich 4  $\alpha' = 3,4242$

Mittel:  $\alpha' = 2,9830$

*Messingcylinder III.*

bei Strich 1  $\alpha' = 2,3976$

bei Strich 2  $\alpha' = 2,3065$

bei Strich 3  $\alpha' = 2,2932$

bei Strich 4  $\alpha' = 2,3608$

Mittel:  $\alpha' = 2,3581$

**Messingcylinder IV.**

$$\text{bei Strich 1 } a' = 2,3741$$

$$\text{bei Strich 2 } a' = 2,3209$$

$$\text{bei Strich 3 } a' = 2,2571$$

$$\text{bei Strich 4 } a' = 2,2861$$

$$\text{bei Strich 5 } a' = 2,2670$$

$$\text{Mittel: } a' = 2,3010$$

**Zinkeylinder I.**

$$\text{bei Strich 1 } a' = 3,1803$$

$$\text{bei Strich 2 } a' = 3,3960$$

$$\text{bei Strich 3 } a' = 3,2737$$

$$\text{bei Strich 4 } a' = 3,4577$$

$$\text{Mittel: } a' = 3,3269$$

**Zinkeylinder II.**

$$\text{bei Strich 1 } a' = 2,4295$$

$$\text{bei Strich 2 } a' = 2,4607$$

$$\text{bei Strich 3 } a' = 2,5055$$

$$\text{bei Strich 4 } a' = 2,3752$$

$$\text{Mittel: } a' = 2,4427$$

**Zinkeylinder III.**

$$\text{bei Strich 1 } a' = 2,2581$$

$$\text{bei Strich 2 } a' = 2,1545$$

$$\text{bei Strich 3 } a' = 2,1583$$

$$\text{bei Strich 4 } a' = 2,1520$$

$$\text{bei Strich 5 } a' = 2,1510$$

$$\text{Mittel: } a' = 2,1748$$

**Aluminiumcylinder I.**

$$\text{bei Strich 1 } a' = 2,2884$$

$$\text{bei Strich 2 } a' = 2,4465$$

$$\text{bei Strich 3 } a' = 2,4165$$

$$\text{bei Strich 4 } a' = 2,4172$$

$$\text{bei Strich 5 } a' = 2,4472$$

$$\text{Mittel: } a' = 2,4032$$

**Aluminiumcylinder II.**

$$\text{bei Strich 1 } \alpha' = 2,2709$$

$$\text{bei Strich 2 } \alpha' = 2,2704$$

$$\text{bei Strich 3 } \alpha' = 2,3387$$

$$\text{bei Strich 4 } \alpha' = 2,2897$$

$$\text{bei Strich 5 } \alpha' = 2,2703$$

$$\text{Mittel: } \alpha' = 2,2880$$

**Aluminiumcylinder III.**

$$\text{bei Strich 1 } \alpha' = 2,0728$$

$$\text{bei Strich 2 } \alpha' = 2,2549$$

$$\text{bei Strich 3 } \alpha' = 2,2540$$

$$\text{bei Strich 4 } \alpha' = 2,2475$$

$$\text{bei Strich 5 } \alpha' = 2,2431$$

$$\text{Mittel: } \alpha' = 2,2145$$

Auch nach Einführung der Berichtigung für die Oberflächen-Verdichtung bleibt also das oben ausgesprochene Resultat, wonach die Capillar-Constante abnimmt mit abnehmendem Durchmesser, jedoch bedeutend weniger schnell als dies von Wertheim angegeben wird, im Wesentlichen unverändert. Ebenso bleibt auch jetzt für die Cylinder von größtem Durchmesser der Werth jener Constanten größer als für die Platten, ferner bei gleichem Durchmesser für den Zinkcylinder größer als für den Messingcylinder. — Am besten stimmen die für die Aluminiumcylinder gefundenen Resultate untereinander, überhaupt zeigte sich immer, daß sich beim Aluminium Einstellung und Ablesung mit besonderer Sicherheit ausführen liefs, deshalb lassen die mit diesem Metall angestellten Versuche den Gang des Phaenomens vielleicht am besten erkennen.

Auch hier muß ich übrigens die Bemerkung wiederholen, daß die Beobachtungen in ihrer bisherigen Ausführung noch nicht die erforderliche Schärfe zu besitzen scheinen, um das Gewicht der auf der Flächen-Einheit des festen Körpers verdichteten Flüssigkeit daraus mit Sicherheit zu bestimmen, eine Aufgabe, die ich mir ursprünglich auch gar nicht gestellt hatte, auf welche ich vielmehr erst bei

Berechnung meiner Resultate geführt wurde. Demnach wage ich es auch nicht mit Bestimmtheit zu behaupten, daß für den Verdichtungs- $\beta$  wirklich eine solche Abhängigkeit von der Krümmung der Oberfläche bestehe, wie sich aus meinen Beobachtungswerthen zu ergeben scheint. Jedenfalls glaube ich aber nachgewiesen zu haben, daß eine Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten in unserem Sinne, sowohl von der Substanz als von der Gestalt des festen Körpers, an welchem die benetzende Flüssigkeit aufsteigt, angenommen werden muß. Um dies recht anschaulich zu machen lasse ich schließlic noch eine Zusammenstellung aller von mir gefundenen Mittelwerthe folgen:



Wie weit unsre Beobachtungs-Resultate mit den entsprechenden anderer Forscher übereinstimmen, oder in wie weit sie von denselben abweichen, ebenso auch in welcher Beziehung sie zu den Grund-Annahmen der Capillarität stehen, wollen wir demnächst besprechen, zuvor aber noch eines anderen beiläufig bemerkten Verhaltens der Flüssigkeiten zu eingetauchten festen Körpern Erwähnung thun.

Es ist bekanntlich von Hagen und anderen Beobachtern nachgewiesen, daß sich die Capillaritäts-Constante oder, wie Hagen dies ausdrückt, die Oberflächen-Spannung des Wassers allmählich ändert, wenn die Oberfläche nicht erneuert wird. — Hagen giebt nicht bestimmt an, ob diese Aenderung auch für die ebene Oberfläche des ruhig stehenden Wassers (wenn nicht die Bemerkung Poggend. Ann. 77, S. 450 so zu deuten ist) oder nur für die capillar gehobene, gekrümmte Oberfläche des Wassers, in welches ein benetzbarer fester Körper längere Zeit eingetaucht bleibt, eintritt.

Für Alkohol konnte Hagen eine solche Oberflächen-Aenderung nicht wahrnehmen, obwohl sie von anderen Beobachtern hier ebenfalls behauptet ist. Es entstand nun die Frage, ob unser Verfahren geeignet sey eine solche Veränderung der Oberflächen-Beschaffenheit beim Alkohol nachzuweisen. — Ob die Veränderungen, welche etwa auf der ebenen Oberfläche ruhig stehenden Alkohols sich vollziehen möchten, durch eingetauchte Platten nach unserer Methode nachgewiesen werden können, erschien zweifelhaft, da beim Eintauchen die Oberfläche nothwendig erschüttert und theilweis erneuert werden mußte, dagegen war es leicht, die sich während des Eingetauchtseyns der Platte realisirenden Veränderungen künstlich zu machen, indem man von Zeit zu Zeit das zur Aequilibrirung der eingetauchten Platte erforderliche Gewicht ermittelte. Nahm dießs Gewicht allmählich zu oder ab, so ergab sich daraus eine Zu- oder Abnahme der capillar gehobenen Flüssigkeitsmenge, mithin eine Zu- oder Abnahme der Capillar-Constanten der Flüssigkeit.



Die Versuche der erstern Art wurden so angestellt, daß man die Platte in bekannten Zeit-Intervallen bis an denselben Strich eintauchte und zusah ob das aequilibrirnde Gewicht bei den aufeinanderfolgenden Eintauchungen ein anderes wurde. — Dabei ergab sich immer eine geringe Abnahme des letzteren, es wäre daher anzunehmen, daß die Capillaritäts-Constante an der Oberfläche des ruhig stehenden Alkohols allmählich abnimmt. Uebrigens hat man hier neben der nicht zu vermeidenden theilweisen Erneuerung der Oberfläche in der Nähe der eingetauchten Platte auch noch mit der Unsicherheit der Einstellung des Strichs in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche bei jeder Wägung zu kämpfen, wodurch eine scharfe Bestimmung des Verlaufes jener Abnahme sehr erschwert wird, ich verzichte deshalb auch auf ausführlichere Zahlen-Angaben.

Liefs man dagegen die bis zu einem bestimmten Strich eingetauchten Platten im Alkohol stehen und suchte nun von Zeit zu Zeit die aequilibrirnden Gewichte, so sah man dieselben continuirlich und nicht unbedeutend zunehmen, wie die unten mitgetheilten Zahlen ergeben werden, dabei wurde eine Gränze der Zunahme innerhalb der innegehaltenen Zeiträume niemals erreicht. Der Gedanke lag nahe, daß hier eine Wasser-Anziehung durch den absoluten Alkohol erfolge und dadurch die Capillar-Constante allmählich erhöht werde. Daß dies nicht der Fall sey, erwies sich aber einmal dadurch, daß der Vorgang derselbe blieb als ein Gefäß mit gebranntem Kalk und ein zweites mit concentrirter Schwefelsäure innerhalb des geschlossenen Wagekastens neben dem Glastrog mit Alkohol aufgestellt wurde, sodann auch dadurch, daß wenn die Platte schließlic herausgenommen und nach etwa halbstündigem Stehen an der Luft wieder eingetaucht wurde, dann der ursprüngliche Werth der Capillar-Constanten für Alkohol genau oder doch angenähert wieder erhalten wurde, woraus sich also ergab, daß der Alkohol unverändert geblieben war. Die folgenden Beobachtungsreihen zeigen, daß sich ein solches

Verhalten sowohl bei Silber- als auch bei Glas- und Messingplatten beobachten liefs:

*Silberplatte in Alkohol.*

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Platte

um 12<sup>h</sup> 35<sup>m</sup> 101,515 Gr.

um 1 10 101,536

um 3 101,580

um 4 101,616

Die Platte wurde herausgehoben, wieder eingetaucht

um 4<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> 101,516

*Glasplatte in Alkohol.*

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Platte

um 2<sup>h</sup> 5<sup>m</sup> 35,270 Gr.

um 2 30 35,290

um 3 35,298

um 3 45 35,334

um 5 30 35,430

Die Platte wurde herausgehoben, wieder eingetaucht

um 6<sup>h</sup> 2<sup>m</sup> 35,298

*Glasplatte in Alkohol (Aetzkalk und concentrirte Schwefelsäure im Wagekasten.)*

Tara der bis Strich 3 eingetauchten Platte

um 7<sup>h</sup> 50<sup>m</sup> 35,930 Gr.

um 8 35 35,936

um 9 15 35,960

um 10 35,985

*Messingplatte in Alkohol.*

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Messingplatte

um 9<sup>h</sup> 18<sup>m</sup> 94,726 Gr.

um 9 43 94,745

Zahlreiche andere Beobachtungsreihen ergaben ein entsprechendes Resultat.

Es entstand nun die Frage, ob sich nur der Capillaritäts-Coëfficient  $\alpha$  oder vielleicht nur der Verdichtungs-

Coëfficient  $\beta$  oder auch beide zusammen, verändern. Wenn die auf der Oberfläche einer eingetauchten Platte verdichtete Flüssigkeitsmenge mit der Zeit zunehmen sollte, so müßte sich dies auch an ganz untergetauchten Platten nachweisen lassen, zu dem Ende wurden Versuche mit der Silberplatte angestellt. Das Resultat war ein negatives. Die Tara einer ganz untergetauchten Platte (89,856 Gr.) blieb nämlich, als die Beobachtung anfangs in viertelstündigen, dann in halbstündigen Intervallen wiederholt wurde, länger als zwei Stunden vollkommen unverändert, danach scheint der Werth von  $\beta$  nach der Zeit constant zu seyn, es müßte also  $\alpha$ , unabhängig von  $\beta$ , bei längerem Eingetauchtseyn der Platte allmählich zunehmen. — Dießes Ergebniss steht freilich im Widerspruch mit den später anzuführenden theoretischen Betrachtungen, aus welchen hervorgehen würde, daß  $\alpha$  eine Function von  $\beta$  ist. Wir müssen für jetzt noch darauf verzichten, diesen Widerspruch zu beseitigen.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Resultate unserer Bestimmungen mit denen anderer Forscher zu vergleichen. Was zuerst den Werth der Capillar-Constanten des Alkohols nach unserer Auffassung betrifft, so kann derselbe verglichen werden mit den von Gay-Lussac, Hagen und Wertheim gegebenen Zahlen. Nach Wertheim ist das Volum, welches von 1<sup>mm</sup> der Berührungslinie zwischen Platte und Alkohol getragen = 3,169 Cubikmllm.; nehmen wir das spec. Gewicht des von ihm angewendeten Alkohols = 0,7945, so erhalten wir nach unserer Bezeichnung  $\alpha = 2,5178$ . Nach unsern Beobachtungen ist ohne Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung

für Glas  $\alpha = 2,5517$

für Messing  $\alpha = 2,6774$

unter Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung

für Glas  $\alpha = 2,3250$

für Messing  $\alpha = 2,4476$

Die Beobachtungen von Hagen und Gay-Lussac ergeben direct nur die Höhe, bis zu welcher sich der Alkohol an der benetzten Wand erhebt, daraus wird eben durch

theoretische Betrachtungen ein angenähert richtiger Werth für das gehobene Volum abgeleitet. Diese Berechnung ergibt unter Zurückführung auf die von uns angewendeten Einheiten, wie schon Oben angeführt, aus den Beobachtungen von Hagen  $\alpha = 2,9163$ , aus den Beobachtungen von Gay-Lussac  $\alpha = 3,0393$ . Dabei ist zu bemerken, daß Hagen einen Alkohol vom specif. Gewicht 0,7967, Gay-Lussac einen solchen vom specif. Gewicht 0,81961 anwendete <sup>1)</sup>). Daß die Capillaritäts-Erhebung unabhängig sey von der Substanz des festen Körpers, an welchem die Flüssigkeit aufsteigt, ist bis jetzt von allen Beobachtern behauptet worden. Schon Oerstedt <sup>2)</sup> kam bei seinen Untersuchungen über Capillarität zu diesem Resultat, in neuerer Zeit glaubte Hagen <sup>3)</sup> dasselbe für Messing, Glas, Buxbaum und Thonschiefer, Wertheim <sup>4)</sup> für Platin, Messing, Kupfer und Glas bestätigen zu können. Nach unseren Beobachtungen würde für Messing und Glas schon eine geringe Verschiedenheit der Erhebung anzunehmen seyn. Wertheim schiebt eine solche, wo er sie wahrgenommen hat, auf einen verschiedenen Grad der Oberflächen-Politur.

Schließlich wollen wir noch in Betracht ziehen wie die Resultate unserer Untersuchung mit der bisherigen Capillaritäts-Theorie zu vereinigen seyen, und welche Veränderung sie für dieselbe bedingen werden.

Wertheim <sup>5)</sup> glaubt den Einfluß der Krümmung der Oberflächen aus einer Verschiedenheit der Dicke der adhärenenden Schicht erklären zu können, und bringt diese Erklärung in Zusammenhang mit einer an und für sich sehr interessanten Thatsache, wonach eine Eisenchlorür-Auflösung zwischen zwei parallelen Eisenplatten höher aufsteigt, wenn dieselben magnetisch erregt sind, als wenn dies nicht

1) *Poisson Théorie de l'action cap.* 234.

2) Die Beschreibung seiner Methode in *Pogg. Ann.* Bd. 53, S. 614.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 67, S. 31.

4) *Ann. de Ch. et Ph.* T. 63, p. 173.

5) l. c. S. 200.

der Fall ist. Aber er giebt keine Gründe an für die Annahme, daß die adhärende Schicht auf Cylindern von grösserem Durchmesser eine grössere Dicke haben soll, als auf solchen von kleinerem (für polirte Platten in Vergleich mit rauh gemachten sucht er dies auf eine freilich auch wenig befriedigende Weise wahrscheinlich zu machen); ausserdem erscheint auch der Beweis, welchen er dafür angiebt, daß an einer dickeren Schicht die Flüssigkeit höher aufsteigen müsse, nicht genügend begründet.

Dagegen glaube ich mich mit der Poisson'schen Theorie in Uebereinstimmung zu befinden, wenn ich den aus meinen Beobachtungen gefolgerten Umstand, daß auf Oberflächen verschiedener Substanz und auf solchen gleicher Substanz aber verschiedener Krümmung, verschiedene Flüssigkeits-Mengen verdichtet werden, zur Erklärung der in diesen Fällen beobachteten Unterschiede der Capillaritäts-Constanten benutze, indem ich daran die Annahme knüpfe, daß dabei die an den Oberflächen haftenden Schichten nicht sowohl von verschiedener Dicke als vielmehr aus verschieden verdichteter Flüssigkeit gebildet sind. Denn es ist gerade der Vorzug der Poisson'schen Capillaritäts-Theorie, daß sie den Vorgang der capillaren Erhebung als abhängig nachweist, nicht nur von der schnellen Abnahme der Dichte an der freien Oberfläche der Flüssigkeit, sondern auch von der Verdichtung der letzteren an der festen Wand <sup>1)</sup>. Wir brauchen aber nicht bei dieser allgemeinen Bemerkung stehen zu bleiben, es ist vielmehr leicht auch eingehender zu zeigen, daß es mit der Poisson'schen Theorie sehr gut übereinstimmt, wenn wir das capillar gehobene Volum nicht mehr der Länge der Berührungslinie einfach proportional fanden, sobald wir nur berücksichtigen, daß die Verdichtung der Flüssigkeit an den verschiedenen Theilen der Wand, welche wir betrachten, entweder weil dieselben aus verschiedenen Substanzen gefertigt sind, oder weil sie eine verschiedene Krümmung oder auch, wie Wertheim will, einen verschiedenen Grad der

1) *Théorie* p 36.

Oberflächen-Politur besitzen, einen verschiedenen Werth erhält.

Es ist nämlich nach Poisson <sup>1)</sup> das Gewicht des gehobenen Flüssigkeits-Volums  $= -\frac{1}{2} \int H \cos w \, ds$ , hierfür setzt Poisson  $-\frac{1}{2} H c \cos w$ , wo  $c$  die Länge der Contact-Linie, indem er  $H = 2(q + q_1) \xi \cos w = \frac{q - \pi}{q + q_1}$  über die ganze Contactlinie als constant annimmt. Hierin ist  $q$  gleich einem dreifachen Integral, welches die Einwirkung der innern Flüssigkeit auf einen Punkt innerhalb der Flüssigkeits-Oberfläche dargestellt, und unter Einführung der bekannten Annahme über die Molecular-Attraction, wonach dieselbe in endlichen Entfernungen unendlich klein werden soll, auf ein einfaches Integral zurückgeführt werden kann.  $q_1$  hat dieselbe Bedeutung bezüglich der Oberflächen-Schicht von abnehmender Dichte,  $\pi$  dagegen bezüglich derjenigen Flüssigkeits-Schicht, welche der Wand unmittelbar anliegt, und sich also im verdichteten Zustande befindet. Hiernach wird  $w$ , d. h. der Winkel, welchen eine Senkrechte zur Wandfläche mit der Senkrechten zu dem, der verdichteten Flüssigkeits-Schicht an der Wand angränzenden letzten Element der freien Oberfläche bildet, abhängig seyn von dem Verdichtungsgrade jener Wandschicht. Die bisherige Theorie hat nun zwar  $\cos w$  als constant angenommen — eine Annahme die zunächst durch Angabe derjenigen Variablen präcisirt werden muß, bezüglich welcher die Constanz statt haben soll —  $\cos w$  soll offenbar constant seyn bezüglich der Coordinaten, durch welche die Lage von verschiedenen Punkten bestimmt wird, an welchen Krümmung, Oberflächen-Beschaffenheit und Substanz der festen Wand verschieden seyn kann.

Sehen wir indessen zu, wie die verschiedenen Bearbeiter der Capillaritäts-Theorie zur Annahme dieser Constanz von  $w$  gelangen.

Bei Laplace und Thomas Young wird dieselbe eigentlich nur als Voraussetzung eingeführt, nicht erwiesen,

1) *Théorie* p. 74.

Poisson<sup>1)</sup> sucht einen Beweis dafür zu geben, dieser setzt aber voraus, daß die Verdichtung an allen Stellen der Wand gleich und die Krümmung der letzteren auf die capillare Erhebung von verschwindendem Einfluß sey, was gerade durch unsere Beobachtungen widerlegt wird.

Gewöhnlich nimmt man an, daß von Gauß der strenge Beweis des Satzes  $\cos w = \text{constant}$  geführt sey, es ist aber dagegen zu bemerken, daß die Theorie von Gauß wesentlich auf der Voraussetzung der Incompressibilität der Flüssigkeiten beruht. Sobald man sich zu der Annahme genöthigt sieht, daß sich auf festen Wänden wägbare Mengen von Flüssigkeit im verdichteten Zustande befinden, so daß also durch eine größere oder geringere Erhebung der benetzenden Flüssigkeit an den Wänden auch das Gesamtvolum der ersteren verändert wird, verliert die Gauß'sche Theorie ihre Strenge und kann in ihren Folgerungen nur noch auf angenäherte Richtigkeit Anspruch machen.

Poisson hat ferner aus seiner Theorie die Folgerung gezogen<sup>2)</sup>, daß für alle benetzenden Flüssigkeiten  $\cos w = -1$  also  $w = 180^\circ$  seyn müsse, indessen erscheint diese Folgerung ebenfalls nicht strenge, denn sie beruht auf der Voraussetzung, daß in diesem Falle die Flüssigkeit an einer mit ihr selbst identischen Wandschicht aufsteige; dieß ist aber nicht richtig, denn die Wandschicht ist hier zwar von derselben chemischen Beschaffenheit, aber physikalisch durch die Verdichtung eine andere geworden, eine Aenderung, die je nach dem Grade dieser Verdichtung eine mehr oder weniger große Verschiedenheit zwischen jener Schicht und der innern Flüssigkeit hervorgerufen haben kann. Wobei freilich zu berücksichtigen ist, daß die verdichtete Wandschicht wahrscheinlich nicht sprungweise, sondern vielmehr durch Schichten abnehmender Dichte in die innere homogene Flüssigkeits-Masse übergehen wird. Es würde sich aber zeigen lassen, daß unter dieser Voraussetzung in dem Ausdrucke für  $\Delta$  die Größe  $H$  von der Beschaffenheit der

1) *Théorie* p. 43.

2) *Théorie* p. 105.



Wand abhängig, mithin eine Function der Coordinaten werden müßte.

Nach diesen Bemerkungen scheint die Annahme  $\cos w = \text{constant}$  nicht gerechtfertigt, vielmehr muß man daraus schließen, daß der Winkel  $w$ , unter welchem sich die capillare Oberfläche der Wandschicht anschließt, von der Verdichtung in der letzteren abhängt, daß in Folge dessen auch das am Element der Berührungs-Curven gehobene Flüssigkeits-Gewicht,  $\Delta = - \frac{1}{2} \int H \cos w ds$ , nicht für alle Elemente denselben Werth behält.

Wertheim hat bereits genügend hervorgehoben wie hiermit ein Fundamentalsatz der Capillaritäts-Theorie, welchen Laplace <sup>1)</sup> dahin ausspricht, daß ein jedes gekrümmtes Stück der Wandfläche eben so wirkt, als wenn es auf eine Ebene abgewickelt als unrichtig nachgewiesen sey. Aber auch diejenige Annahme über das Wirkungs-Gesetz der Molecular-Kräfte, auf welche Laplace und Andere nach ihm als ganzes Gebäude ihrer theoretischen Untersuchungen über Capillarität gegründet haben, wird durch die hier mitgetheilten Thatsachen zweifelhaft.

Ist nämlich die Verdichtung der an der Oberfläche fester Körper haftenden Flüssigkeitsschichten von deren Krümmung abhängig, so kann dieß nur darin seinen Grund haben, daß die Molecular-Wirkung in endlichen Entfernungen nicht unendlich klein ist, denn wäre dieß der Fall, so würde auf jedem Punkte eine gekrümmte Oberfläche eben so wirken wie die an dieselbe gelegte tangirende Ebene, mit welcher sie ja auf unendlich kleinem Abstand von jenem Punkte zusammenfällt.

Es scheint aber überdieß nach unseren Beobachtungen, so weit die Angaben über das Gewicht der verdichteten Schichten Vertrauen verdienen — noch entschiedener, wenn man die Annahme solcher wägbaren Schichten ganz fallen läßt — daß die Krümmung der Oberfläche nicht nur indirect durch den Unterschied dieser Verdichtung, sondern

1) *Méc. cél.* Vol. T. 4 p. 481.

auch direct durch eine Abhängigkeit der Molecular-Wirkung von derselben das Gewicht der capillar gehobenen Flüssigkeitsmenge bedingt, dann würde man sich aus einem analogen Grunde, wie den angeführten, um so mehr genöthigt sehen, jene Voraussetzung über das Wirkungs-Gesetz der Molecular-Kräfte fallen zu lassen.

Der Umstand, dafs die Capillaritäts-Constante des Alkohols an Zinkplatten kleiner ist als an Messingplatten, aber an einem Zinkcylinder von 15<sup>mm</sup> Durchmesser bedeutend gröfser als an einem Messingcylinder von gleicher Dicke, läfst vermuthen, dafs, während die attractive Wirkung des Zink-Molecüls in der Einheit des Abstandes kleiner ist, als die des Messing-Molecüls, dieselbe für Zink langsamer abnimmt mit zunehmender Entfernung als beim Messing; die Constanten des Molecular-Gesetzes, durch welche die Geschwindigkeit dieser Abnahme bedingt wird, könnten also verschiedene Werthe haben für verschiedene Substanzen.

Um über alle diese Punkte näheren Aufschlufs zu erhalten, wird es nothwendig seyn, dafs sich das Augenmerk des Beobachters bei einer nach der vorstehend beschriebenen Methode angestellten Untersuchung, vorzugsweise auf die Oberflächen-Verdichtung richte, auf welche ich erst im Verlauf der Berechnung also nach dem Abschlufs des experimentellen Theils meiner Arbeit aufmerksam wurde. Diefs wird aber nicht möglich seyn, ohne eine schärfere Einstellung durch optische Hülfsmittel zu erzielen. Hierauf soll demnächst meine Bemühung gerichtet seyn. Ausserdem gedenke ich noch andere Metalle, namentlich Platin, in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen, zugleich aber auch durch anzustellende Versuche zu ermitteln, ob auch bei anderen Flüssigkeiten sich derselbe Einflufs der Substanz und der Krümmung der festen Wand ergibt, wie beim Alkohol.

## II. Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoff- übertragung; von F. Kessler.

Seyen  $R_\alpha$  und  $R_\beta$  zwei Reductionsmittel (oxydirbare Stoffe),  $O_\alpha$  und  $O_\beta$  zwei Oxydationsmittel (reducirbare Stoffe<sup>1)</sup> von solcher Beschaffenheit, daß unter gewissen gleichartigen Bedingungen  $R_\alpha$  mit  $O_\alpha$  sich leicht,  $R_\beta$  mit  $O_\beta$  sich schwieriger oder gar nicht zerlege. Bringen wir dann unter jenen Bedingungen die vier genannten Stoffe zusammen, und finden, daß nun die Zersetzung zwischen  $R_\beta$  und  $O_\beta$  erleichtert wird, so werden wir diese ansehen können als inducirt<sup>2)</sup> durch die zwischen  $R_\alpha$  und  $O_\alpha$  stattfindende Zerlegung.

Meistentheils, namentlich so weit die mir bis jetzt über solche Vorgänge bekannt gewordenen Beobachtungen reichen, specialisirt sich der bezeichnete allgemeine Fall der inducirten Sauerstoff-Uebertragung dahin, daß entweder  $O_\alpha$  mit  $O_\beta$  oder  $R_\alpha$  mit  $R_\beta$  identisch ist. Zur leichteren Unterscheidung will ich den ersten Fall mit »inducirte Oxydation«, den zweiten mit »inducirte Reduction« benennen.

Unter diese beiden Abtheilungen ordnen sich folgende Einzelfälle:

- 1) Mit Einschluss des Sauerstoffs, insofern dieser, indem er zur Oxydation verbraucht wird, selbst zu Null reducirt wird.
- 2) Die Bezeichnung »chemische Induction« ist bereits durch Bunsen und Roscoe (Pogg. Ann. C, S. 482) in die wissenschaftliche Nomenclatur eingeführt. Ich lasse es dahingestellt, ob die hier besprochenen Erscheinungen mit denen der »idiochemischen Induction« in so weit analog sind, daß die von mir gewählten Benennungen auch fernerhin beibehalten werden dürfen.

Erster Specialfall:  $O_\alpha = O_\beta$  (inducirte Oxydation).

|                       | $R_\alpha$     | $O_\alpha, \beta$ | $R_\beta$        | Beobachter                         |
|-----------------------|----------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| in saurer Lösung      | Eisenoxydul    | Chlorsäure        | Indigblau        | Schönbein <sup>1)</sup>            |
|                       | "              | Chromsäure        | Iodkalium        |                                    |
|                       | "              | "                 | Oxalsäure        | Kessler <sup>2)</sup>              |
|                       | "              | "                 | Weinsteinsäure   |                                    |
|                       | "              | "                 | Stärkezucker     | Bopp <sup>3)</sup>                 |
|                       | Kupferoxydul   | "                 | "                |                                    |
| in alkalischer Lösung | Eisenoxydul    | Uebersäure        | Chlorwasserstoff | Kessler <sup>4)</sup>              |
|                       | "              | "                 | Weinsteinsäure   |                                    |
|                       | Arsenige Säure | "                 | "                | Tuttle <sup>5)</sup>               |
|                       | Antimonoxyd    | "                 | "                |                                    |
|                       | Kupferoxydul   | Sauerstoff        | Ammoniak         | Schönbein <sup>6)</sup>            |
|                       | "              | "                 | "                |                                    |
| in alkalischer Lösung | Ameisensäure   | Uebersäure        | Arsenige Säure   | Girard <sup>7)</sup>               |
|                       | "              | "                 | Ammoniak         | Pearce de St. Gilles <sup>8)</sup> |

Zweiter Specialfall:  $R_\alpha = R_\beta$  (inducirte Reduction).

|                       | $O_\alpha$           | $R_\alpha, \beta$ | $O_\beta$  | Beobachter                            |
|-----------------------|----------------------|-------------------|------------|---------------------------------------|
| in saurer Lösung      | Chromsäure           | Zinnoxydul        | Sauerstoff | Löwenthal <sup>10)</sup>              |
|                       | Uebersäure           | "                 | "          |                                       |
|                       | Chlorige Säure       | "                 | "          | Lewissen und Löwenthal <sup>11)</sup> |
|                       | Unterchlorsäure      | "                 | "          |                                       |
|                       | Wasserstoffsuperoxyd | "                 | "          | Lewissen und Löwenthal <sup>11)</sup> |
|                       | Ozon                 | "                 | "          |                                       |
| in alkalischer Lösung | Chromsäure           | Schweflige Säure  | "          | Kessler <sup>12)</sup>                |
|                       | Uebersäure           | "                 | "          |                                       |
|                       | Iod                  | "                 | "          | Kessler <sup>12)</sup>                |
|                       | Chromsäure           | Arsenige Säure    | "          |                                       |

- 1) Pogg. Ann. Bd. CV, S. 265.
- 2) Pogg. Ann. Bd. XCV, S. 216 u. 225.
- 3) Chem. Pharm. Centr.-Bl. 1855, S. 463.
- 4) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 44, S. 61.
- 5) Liebig Jahresber. 1856, S. 311. 312.
- 6) Ebendasselbst.
- 7) Kopp, Jahresber. 1858, S. 200.
- 8) Liebig, Jahresber. 1851, S. 36.
- 9) Kopp, Jahresber. 1858, S. 584.
- 10) Journ. f. pr. Chem. Bd. LXXVI, S. 484 bis 494.
- 11) Journal f. pr. Chemie Bd. LXXXVI, S. 193 bis 215.
- 12) Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 142.

In dem Folgenden beabsichtige ich — theilweise als Fortsetzung der in Pogg. Ann. CXVIII, 17—70 veröffentlichten Arbeit — eine genauere Untersuchung einiger Fälle der vorgenannten, sowie eine Beschreibung neuer ähnlicher zu liefern.

Der Kürze wegen bezeichne ich wie früher mit *Schwefelsäure* eine Mischung von 1 Volum reinem Hydrat mit 4 Volum Wasser, spec. Gew. 1,23 usw.

Von den verschiedenen Eisenlösungen habe ich nur noch die Zehntel-Lösung weiter benutzt; anstatt der früher nicht genau justirten nahezu zwanzigstel Chromsäurelösung eine solche (Zehntel-Lösung) eingeführt, welche genau 4,91 Milligramm zweifach chromsaurer Kali im Cubik-Centimeter enthält. Die etwas concentrirter als früher hergestellte Lösung von übermangansaurem Kali bezeichne ich mit *Permanganat-Lösung*.

§. 1. Oxydation des Manganoxyduls inducirt durch die Arsenigsäure-  
Uebermangansäure-Reaction.

Behufs einer weiteren Prüfung des Bd. 118 S. 51—54 erörterten Verfahrens der Bestimmung der arsenigen Säure durch Uebermangansäure wurden folgende Versuche angestellt:

November 23.

I. Hilfsreihe, mittelst welcher die Zahlen der Col. (7) der folgenden, vorher angestellten Hauptreihe berechnet sind:

| VVasser<br>(vorher gefärbt) | Schwefels. | Eisenlösung | Permanganatlösung |
|-----------------------------|------------|-------------|-------------------|
| 200                         | 20         | 2,5         | 2,86              |
|                             |            | 3,5         | 3,88              |
|                             | hinzu-     | 4,5         | 4,94              |
|                             | gesetzt    | 4,5         | 4,92              |

## II. Hauptreihe.

| Beobachtet                 |  |                                  |                       |                                | Gefunden  |      |
|----------------------------|--|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---|------|
| (1)                        | (2)  | (3)                              | (4)                   | (5)                            | (6)   | (7)  |
| Wasser<br>(vorher gefärbt) | Schwe-<br>fels.<br>Zehn-<br>tel-Ar-<br>senlös. | Permanga-<br>nat. vor-<br>läufig | Eisen-<br>lö-<br>sung | Perman-<br>ganat.<br>schließl. | 5 Zehntel Arsen-<br>lös. aeq. Perman-<br>ganat. |      |
| 200                        | 20   | 5                                | 7,34                  | 2,5                            | 8,68  | 5,82 |
|                            | hinzugesetzt                                   | 5                                | 8,20                  | 3,5                            | 9,64  | 5,76 |
|                            |  | 5                                | 8,84                  | 4,5                            | 10,66   | 5,72 |
|                            |  | 5                                | 9,38                  | 4,5                            | 10,68   | 5,76 |

Während Col. (7) zeigt, daß in der That die Mengen des Permanganats ziemlich genau proportional denen der arsenigen Säure sind, ergibt sich aus Col. (4), daß die nach einer neu hinzugesetzten Menge arseniger Säure zur Röthung der Flüssigkeit erforderlichen beständig zunehmen'), Schon die erste Zahl 7,34 ist aber nahe gleich  $\frac{1}{4} \times 5,81$ , beweist also, daß beim anfänglichen Zusatz die ganze Menge der Uebermangansäure in Oxyd überging. Bei jedem folgenden Zusatz wurde also nicht nur die neu hinzugefügte arsenige Säure, sondern auch theilweise das durch den vorhergehenden Proceß in derselben Flüssigkeit entstandene Manganoxydul oxydirt. Die Menge desselben reicht, wie man leicht sieht, völlig dazu aus.

Demnach hätte eine ursprüngliche Erhöhung des Manganoxydulgehaltes der Flüssigkeit sogleich einen Mehrverbrauch an Permanganatlösung bewirken müssen.

Es wurde daher eine (auch bei allen späteren Versuchen benutzte) Lösung von 100 Grm. krystallisirtem eisenfreiem

1) Spätere mit veränderlichem Schwefelsäuregehalt angestellte Versuche ergaben die folgenden, obigen Columnen (4) und (7) entsprechenden, Permanganatmengen:

November 30.

| Zehntel<br>Arsenl. |   | bei 190 Wasser<br>10 Säure |      | bei 180 Wasser<br>20 Säure |      | bei 160 Wasser<br>40 Säure |      |
|--------------------|---|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|------|
|                    |   | (4)                        | (7)  | (4)                        | (7)  | (4)                        | (7)  |
| hinzugesetzt       | 5 | 7,50                       | 5,92 | 7,54                       | 5,94 | 7,40                       | 5,86 |
|                    | 5 | 8,30                       | 5,80 | 8,40                       | 5,82 | 8,30                       | 5,84 |
|                    | 5 | 8,96                       | 5,78 | 9,04                       | 5,78 | 8,90                       | 5,84 |
|                    | 5 | 9,40                       | 5,76 | 9,60                       | 5,88 | 9,46                       | 5,82 |
|                    |   | 23,26                      |      | 23,42                      |      | 23,36                      |      |

schwefelsaurem Manganoxydul ( $\text{MnO SO}_3 + 4\text{aq}$ ) in möglichst wenig Wasser, auf 200 C.C. verdünnt, in veränderlichen Mengen hinzugesetzt. Zu einer jedesmal erneuerten Mischung von 200 Wasser, 20 Schwefelsäure (vorher gefärbt) und 5 Zehntel Arsenlösung wurden verbraucht:

November 23.

| Beobachtet             |                          |                  |                       | Gefunden                                  |
|------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------|---|
| Mangan-<br>sulphatlös. | Permanganat<br>vorläufig | Eisen-<br>lösung | Permang.<br>schließl. | 5 Zehntel Arsenl.<br>aequiv. Permanganet. |
| 0,5                    | 9,48                     | 4,5              | 10,94                 | 5,84                                      |
| 1,0                    | 10,20                    | 5,5              | 12,06                 | 5,86                                      |
| 2,0                    | 10,96                    | 6,5              | 13,16                 | 5,86                                      |

Indem also auch bei grossem Mangangehalt die aus der Rücktitrirung mittelst Eisenoxydul erhaltenen Zahlen ebenso ausfallen, wie die entsprechenden der vorhergehenden Versuchsreihe desselben Tages, zeigt sich, dafs bei der anfänglichen Sättigung, je höher der Mangangehalt der Flüssigkeit während der Oxydation der arsenigen Säure ist, eine absolut desto gröfsere, relativ aber immer kleinere Menge des Manganoxyduls in Oxyd übergeht.

Wie bei diesem Vorgange die Oxydation des Manganoxyduls lediglich an die Oxydation der arsenigen Säure gebunden ist, und nicht etwa von einer directen Einwirkung der Uebermangansäure auf Manganoxydul oder von einer besonderen Verwandtschaft des Manganoxyduls zu Arsensäure herrührt, geht ohne weitere Versuche daraus hervor, dafs nach der zuletzt beendigten Oxydation des Eisenoxyduls, die freie Uebermangansäure wenigstens in den Fällen, wo der Mangangehalt der Flüssigkeit nicht künstlich sehr stark erhöht ward, über eine Viertelstunde mit der ihr eigentümlichen Farbe sichtbar blieb.

In Flüssigkeiten von noch gröfserem Gehalte an Manganoxydul wie die hier angewendeten besafsien tritt allerdings die directe Oxydation desselben durch Uebermangansäure, besonders bei Gegenwart von Arsensäure, welche olivenbraune Färbung veranlafst und die Entstehung von Niederschlägen verhindert, mehr in den Vordergrund. Die Rosa-Färbung der Uebermangansäure verwandelt sich dann



allmählich zunächst in die granatrothe des schwefelsauren Manganoxydul-Oxyds.

§. 2. Oxydation des Manganoxyduls inducirt durch die Arsenigsäure-Chromsäure-Reaction.

Eine directe Einwirkung der Chromsäure auf Manganoxydul in saurer Lösung gab sich in keiner Weise zu erkennen, wo Flüssigkeiten, wie die hier benutzten Zehntel Chromlösung, Mangansulphat, Schwefelsäure (S. G. 1,23), Lösung von arsensaurem Natron und Wasser in den verschiedensten Verhältnissen mit einander vermischt, erwärmt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden. Dagegen traten auffallende Farbenänderungen ein, wenn Lösungen von arseniger Säure, Manganoxydul und Schwefelsäure oder Salzsäure mit Chromsäure vermischt wurden.

Beispielsweise wurden von vier, je 10 Chromlösung und 1,5 Mangansulphatlösung enthaltenden Proben I allein, II mit 10 Schwefelsäure, III mit 20 Schwefelsäure, IV mit 20 Salzsäure vorher vermischt, auf 100 verdünnt. Nach Zusatz von je 5 Zehntel Arsenlösung (genau acquirant 5,2 Chromlösung) wurde sofort I schwach grünlich gelb, II olivenbraun, III rothbraun, IV dunkelrothbraun und behielten diese Färbungen beliebig lange Zeit. Als zu gleichen Mischungen 10 Zehntel Arsenlösung gesetzt wurden, war I grünlich gelb, II olivenfarben, III rosa bis rothbraun, IV rosa bis braun. Entfärbt waren I und II in 20', III in 30' bis 40', IV in 60'.

Hieraus ersieht man, daß, selbst wenn so viel arsenige Säure zugegen ist, als nöthig, um die Chromsäure vollständig zu reduciren, ein Theil des disponiblen Sauerstoffs der letzteren sehr lange Zeit mit dem Manganoxydul vereinigt bleibt. Wie groß dieser Theil (wenigstens) sey, habe ich einstweilen nur für den Fall zu bestimmen vermocht, wo so viel Chromsäure vorhanden ist als nöthig um die arsenige Säure ohne Gegenwart von Mangansulphat völlig zu oxydiren.

Januar 31.

## 1 Eisenlösung aequivalent 1 Chromlösung

|      | Beobachtet |               |               |                 |                 |                         | Gefunden                   |                                  |
|------|------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|
|      | Wasser     | Mangansulphat | Schwefelsäure | Zehntel Chroml. | Zehntel Arsenl. | Zehntel Was-ser Eisenl. | 10 Zehntel Arsenl. Chroml. | also blieben unwirksam Chromlös. |
| I    | 20         | 0             | 10            | 11,0            | 10              | 300                     | 0,55                       | 0,00                             |
| II   | 20         | 0             | 10            | 20,0            | 10              | 300                     | 9,60                       | 0,00                             |
| III  | 13,3       | 6,7           | 10            | 11,0            | 10              | 300                     | 3,00                       | 2,45                             |
| IV   | 13,3       | 6,7           | 10            | 12,0            | 10              | 300                     | 3,25                       | 1,70                             |
| V    | 13,3       | 6,7           | 10            | 14,0            | 10              | 300                     | 4,05                       | 0,50                             |
| VI   | 13,3       | 6,5           | 10            | 16,0            | 10              | 300                     | 5,55                       | 0,00                             |
| VII  | 13,3       | 6,7           | 10            | 18,0            | 10              | 300                     | 7,45                       | 0,00                             |
| VIII | 13,3       | 6,7           | 10            | 20,0            | 10              | 300                     | 9,60                       | 0,00                             |
| IX   | 0          | 20,0          | 10            | 11,0            | 10              | 300                     | 5,40                       | 4,85                             |

Zwischen dem Zusatz der Arsenlösung und dem des Wassers wurde immer 1' gewartet. Eisenlösung wurde bis zum Entstehen der Berlinerblau-Reaction zugesetzt, welche natürlich immer erst eintrat, nachdem die Farbe des Manganoxys verschwunden war.

Die Versuche I und II, verglichen, zeigen, daß bei Abwesenheit von Manganoxydul in dieser Verdünnung die Oxydation der arsenigen Säure bei 11,0 Chromlösung ebenso vollständig vor sich ging, wie bei einem größeren Ueberschufs. Nach den ferneren Versuchen verhinderte also die Gegenwart des Manganoxyduls die Oxydation der arsenigen Säure in so weit, daß dieselbe erst bei 16,0 Chromlösung total war. Bei noch höherem Manganoxydulgehalt (IX) ist die Menge der nicht oxydirten arsenigen Säure oder des oxydirten Manganoxyduls noch größer.

Bei bedeutend erhöhtem Säuregehalt findet jedoch eine directe Oxydation des Manganoxyduls statt. Als nämlich 20 Mangansulphatlösung, 10 concentrirte Schwefelsäure und 11 Chromlösung vermischt wurden, färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkel granatroth.

Es wurde versucht, durch Chlor, an Stelle der Chromsäure oder Uebermangansäure ähnliche Erscheinungen herzubringen, jedoch ohne Erfolg.

§. 3. Wirkung des Manganoxyduls auf die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs bei der Eisenoxydul-Ueermangansäure-Reaction.

Indem ich versuchte, bei Gegenwart von Salzsäure, die Oxydation des Manganoxyduls, bei größerem Ueberschusse desselben, durch die Eisenoxydul-Ueermangansäure-Reaction zu induciren, hatte zwar die Operation nicht den erwarteten Erfolg, wohl aber zeigte sich dabei die Abwesenheit des Chlorgeruchs, welcher sonst, wie ich Bd. 118 S. 43 schon erwähnt habe, immer sehr deutlich hierbei wahrzunehmen ist.

Nachdem einige vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass man bei Chlorwasserstoffsäure und Mangansulphat erheblich weniger Permanganatlösung bis zur bleibenden Röthung einer Eisenoxydullösung von constantem Gehalt gebrauche, als ohne Manganoxydul, wurden die folgenden Versuche angestellt.

November 26.

|      | Wasser | Mangan-<br>sulphat. | Schwefel-<br>säure | Zehntel<br>Eisenlös. | Permanga-<br>natlösung | Chlorgeruch<br>bemerkt |
|------|--------|---------------------|--------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| I    | 200    | 0                   | 20                 | 5                    | 5,80                   |                        |
| II   | 190    | 10                  | 20                 | 5                    | 5,78                   |                        |
| III  | 180    | 20                  | 20                 | 5                    | 5,80                   |                        |
|      |        |                     | Salzsäure          |                      |                        |                        |
| IV   | 200    | 0                   | 20                 | 5                    | 6,48                   | stark                  |
| V    | 200    | 0,5                 | 20                 | 5                    | 6,14                   |                        |
| VI   | 200    | 1                   | 20                 | 5                    | 6,06                   |                        |
| VII  | 200    | 2,5                 | 20                 | 5                    | 5,96                   | abnehmend              |
| VIII | 195    | 5                   | 20                 | 5                    | 5,88                   |                        |
| IX   | 190    | 10                  | 20                 | 5                    | 5,84                   | fast 0                 |
| X    | 180    | 20                  | 20                 | 5                    | 5,82                   |                        |
| XI   | 200    | 0                   | 20                 | 5                    | 6,28                   | stark                  |
|      |        |                     | Schwefel-<br>säure |                      |                        |                        |
| XII  | 200    | 0                   | 20                 | 5                    | 5,80                   |                        |
| XIII | 190    | 10                  | 20                 | 5                    | 5,82                   |                        |
| XIV  | 180    | 20                  | 20                 | 5                    | 5,82                   |                        |

Um aufser Zweifel zu stellen, dafs der Einfluss nicht etwa von der in dem angewendeten Salze enthaltenen Schwefelsäure herrühre, wurde ferner noch eine Lösung von 25 Grm. trockenem Manganchlorür auf 50 CC. bereitet, und folgendes erhalten:

December 28.

| Wasser: | Mangan-<br>chlorür. | Schwefel-<br>säure | Salz-<br>säure | Zehntel<br>Eisenz. | Permanga-<br>natlösung | Chlorgeruch<br>bemerkt |
|---------|---------------------|--------------------|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| 180     | 0                   | 20                 | 0              | 5                  | 4,94                   | —                      |
| 180     | 0                   | 0                  | 20             | 5                  | 5,80                   | stark                  |
| 170     | 10                  | 0                  | 20             | 5                  | 4,94                   | } fast 0               |
| 170     | 10                  | 0                  | 20             | 5                  | 4,92                   |                        |
| 170     | 10                  | 20                 | 0              | 5                  | 4,94                   |                        |

Die nach der völligen Oxydation des Eisenoxyduls durch die vorwaltende Uebermangansäure eintretende Röthung ist zwar um so weniger anhaltend, als der Manganoxydulgehalt der Flüssigkeit höher ist; jedoch auch bei den stärksten hier vorgekommenen Zusätzen der Mangansalze immer noch so beständig, dafs sich ihr Eintritt mit hinreichender Sicherheit markirt.

Als wahrscheinliche Ursache dieser, die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs hemmenden Wirkung des Manganoxydulsalzes gebe ich, besonders gestützt auf Analogie mit einem anderen, sogleich zu erörternden Falle, folgende Hypothese.

Die Oxydation des Manganoxyduls wird ebensowohl durch die Eisenoxydul-Uebermangansäure-Reaction inducirt als durch die Arsenigsäure-Uebermangansäure-Reaction, und gewinnt umsomehr den Vorrang vor der inducirten Oxydation des Chlorwasserstoffs, als die Menge des Manganoxydulsalzes vorwaltet. Da aber Manganoxyd und Eisenoxydul nicht ohne gegenseitige Zersetzung nebeneinander bestehen können, so ist die Existenz des ersten von zu kurzer Dauer, um durch ein bleibendes Kennzeichen wahrgenommen zu werden.

Es ist also nicht die blofse Gegenwart dieses Stoffes, sondern vielmehr seine chemische Thätigkeit, was die übri-

gen Reactionen bestimmt; eine Reihe von Verwandlungen, aus welchen der Stoff in seiner ursprünglichen Zusammensetzung wieder hervorgeht.

§. 4. Wirkung des Manganoxyduls auf die Oxalsäure-Ueermangansäure- Reaction.

Die Oxalsäure läßt sich nach Hempel<sup>1)</sup>) mittelst Ueermangansäure volumetrisch bestimmen. Der Vorgang bei der Oxydation der Oxalsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung ist etwa folgender; »Nach dem Erwärmen bis auf 35° bis 40° ist beim Zusatze des Permanganats anfänglich die rothe Farbe ziemlich beständig. Ist aber das erstemal Entfärbung eingetreten, so geschieht dies nachher immer geschwinder« (vergl. Mohr, Titrimethode, Aufl. II, S. 156).

In der Voraussetzung, daß der erwähnte leichtere Fortgang der Oxydation nach deren erstem Eintritte wesentlich durch das nunmehrige Vorhandenseyn von Manganoxydul verursacht werde, stellte ich die folgenden Parallelversuche an.

Dreien Mischungen von A, B, C von je 1 Oxalsäurelösung (enthaltend 63 Milligramm krystallisirter Säure in 1 CC.), 10 Schwefelsäure, 90 Wasser wurden bei 15°

|                                     | A | B | C |
|-------------------------------------|---|---|---|
| 1) hinzugesetzt Mangansulphatlösung | 0 | 1 | 2 |

|  |       |           |  |
|--|-------|-----------|--|
| 2) 0,5 Permanganat. Die Flüssigkeit entfärbt . . . . . | in 5' | so gleich |  |
|--|-------|-----------|--|

|  |       |           |  |
|--|-------|-----------|--|
| 3) Nach der ersten Entfärbung noch 2,5 Permanganat. Entfärbung eingetreten . . . . . | in 5' | so gleich |  |
|--|-------|-----------|--|

Die Färbung wurde bleibend bei

|                       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| Permanganat . . . . . | 10,15 | 10,05 | 10,00 |
|-----------------------|-------|-------|-------|

|                                 |     |    |    |
|---------------------------------|-----|----|----|
| Dauer des ganzen Versuchs . . . | 15' | 3' | 2' |
|---------------------------------|-----|----|----|

Die Färbung war noch deutlich nach

|                    |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|
| weiteren . . . . . | 30' | 10' | 10' |
|--------------------|-----|-----|-----|

Die Oxydation wird also durch die Gegenwart des Mangansalzes wesentlich beschleunigt.

1) Kopp, Jahresber. 1853, S. 627.

§. 5. Wirkung des Manganoxyduls auf die Oxalsäure-Chromsäure-Reaction.

Es gelang nicht, mittelst Chromsäure und Mangansulphat eine völlige Oxydation der Oxalsäure zu bewirken unter Bedingungen, welche den im vorigen Paragraphen erwähnten ähnlich waren. Jedoch gab sich eine erhöhte Wirkung dieser Combination bei überschüssiger Oxalsäure in folgenden Parallel-Versuchen deutlich zu erkennen.

I a. 5 Oxalsäurelösung, 10 Schwefelsäure, 90 Wasser mit 5 Chromlösung vermischt. Nach 30' noch unverändert gelb.

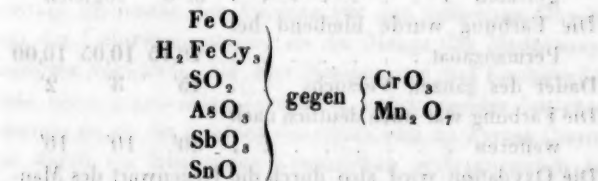
b. Die Mischung a getheilt und zur einen Hälfte 3 Mangansulphat gesetzt, änderte die Farbe binnen 1' durch braun nach violett, der Farbe des durch Oxalsäure reducirten Chromoxyds.

II a. 5 Oxalsäurelösung, 5 Chromlösung, 10 Schwefelsäure, ohne Wasserzusatz waren nach einer Stunde noch gelb.

b. 5 Oxalsäurelösung, 5 Chromlösung, 7 Schwefelsäure, 3 Mangansulphat änderten die Farbe binnen 1' durch roth nach violett.

Was die Theorie der in § 4 und 5 erwähnten Vorgänge betrifft, so nehme ich die Oxydation der Oxalsäure als primär, die des Manganoxyduls als inducirt an. Auch hier ist, wie bei den Vorgängen in § 3 die Existenz des Manganoxyduls vorübergehend, da es neben Oxalsäure nicht bestehen kann.

§. 6. Oxydation der Weinsteinsäure inducirt durch die Reactionen.



Die angewendete Weinsteinsäurelösung enthielt stets 75 Milligramm krystallisirte Säure in 1 CC.

Eine directe Oxydation der Weinsteinsäure in den höchsten hier vorkommenden Concentrationen findet, wie folgende, bei 20° angestellte Versuche zeigen, in sehr geringem Grade statt.

I. 1 CC. Zehntel Permanganatlösung gesetzt zu einer Mischung von 100 Schwefelsäure und 8 Weinsteinsäurelösung war in 25' fast, in weiteren 5' völlig entfärbt.

II. 1 CC. Permanganatlösung zu einer Mischung von 10 Schwefelsäure, 90 Wasser und 8 Weinsteinsäurelösung war in 40' fast, in weiteren 20' völlig entfärbt.

III. 1 CC. Chromsäurelösung wurde zu analogen Mischungen gesetzt, welche sodann nach mehreren Stunden noch deutlich gelb gefärbt waren.

IV. 1 CC. Chromlösung zu 100 CC. Salzsäure (Sp. G. 1,12) und 4 CC. Weinsteinsäurelösung gesetzt, begann erst nach 5—6 Stunden, sich zu entfärben.

Dafs bei Gegenwart verschiedener oxydirbarer Metalloxyde die Oxydation der Weinsteinsäure und zwar in sehr verschiedenem Grade durch Oxydationsmittel bewirkt werde habe ich namentlich Bd. 118, S. 60—64 durch vereinzelte Versuche festgestellt. Nunmehr kam es darauf an, die »Gröfse der Induction«, d. h. die Menge der durch Induction oxydirten Weinsteinsäure für eine vermehrte Anzahl von Combinationen, sowie die Abhängigkeit der Induction von einigen der vielen Veränderlichen, welche dabei ins Spiel kommen können, zu ermitteln.

Im Allgemeinen habe ich nämlich nur die Menge der indifferenten, d. h. nicht oxydirbaren Säure und die der hinzugesetzten Weinsteinsäure verändert, während das Flüssigkeitsvolum vor dem Zusatze der Weinsteinsäure, die Menge und das Aequivalent des Reductionsmittels, das Aequivalent des Oxydationsmittels, sowie die Temperatur meistentheils constant blieben. Auch wurde das Oxydationsmittel immer der Mischung der übrigen Bestandtheile zugesetzt.

Bei den Uebermangansäure-Reactionen galt als Kennzeichen der Beendigung der Eintritt der Röthung, welche



indessen bei einigermaßen bedeutender Induction so wenig haltbar ist, daß die Höhe der Zahlen dann wenig Werth besitzt. Bei den Chromsäure-Reactionen wurde für Eisenoxydul und Kaliumeisencyanür die Berlinerblau-Reaction, für Eisenoxydul (zur Vergleichung mit der vorigen), schwefelige Säure, arsenige Säure, Antimonoxyd und Zinnoxidul die Färbung der Flüssigkeit selbst, d. h. das beim Zusatze der Chromsäurelösung bei einem gewissen Punkte eintretende Vorwalten der gelben Farbe der Chromsäure gegen die specifische Farbe der noch einen Ueberschuß des Reductionsmittels enthaltenden Lösung gewählt.

Diese Farbe variirt nämlich, wie die folgenden Beispiele zeigen.

|                                     |                   | 15 vorstehender Zehntel<br>Reductionslösung mit<br>80 Wasser, 20 Säure,<br>10 Chromlösung | 25 der Zehntel<br>Reductionslösung<br>mit 60 Wasser, 20<br>Säure, 20 Chromlös. |
|-------------------------------------|-------------------|---|--|
| bei<br>Säure-<br>Schwefel-<br>säure | Eisenoxydul       | Blau, ins Grüne   | Blaugrün, etwas grau   |
|                                     | Schwefelige Säure | grünspan  | glänzend spangrün  |
|                                     | Zinnoxidul        | fast rein blau  | blau, sehr schwach grün  |
|                                     | Artenige Säure    | hell grau blau  | graublau violett   |
|                                     | Antimonoxyd       | graublau, etwas<br>grünlich. Dunkler<br>wie bei arseniger<br>Säure                        | graublau, etwas grün   |

Da in den Lösungen einer Reihe immer die gleiche Menge Chromoxyd enthalten war, so könnte nur vermuthet werden, es rühre die Farbenverschiedenheit her von der Natur des gegenwärtigen Stoffes. Vermischte ich aber einen Theil der hell graublauen mittelst arseniger Säure bereiteten Lösung mit überschüssiger schwefeliger Säure, so blieb dieser Theil gegen den Rest ebenso unverändert graublau, wie ein Theil der aus schwefeliger Säure entstandenen grünen Flüssigkeit seine Farbe behielt, als er mit hinreichenden Mengen von Arsenigsäure- oder Arsensäure-Lösungen vermischt ward. Ferner von einer Eisenlösung, von welcher 10 CC. ohne Weinsäure 10,3 und mit 2 Weinsäurelösung über 20 Chromlösung zur Oxydation verbrauchten, wurden

a. 20 CC. mit 10 Schwefelsäure, 70 Wasser und 20 Chromlösung vermischt. Farbe grün.

b. 10 CC. mit 10 Schwefelsäure, 70 Wasser, 2 Weinstensäurelösung und 20 Chromlösung vermischt. Farbe dunkelgrau violett, ziemlich undurchsichtig.

Als nun zu einem Theile von a noch 2 Weinstensäurelösung gesetzt wurden, behielt dieser genau die Farbe des Restes, ohne sich im Mindesten der Farbe von b zu nähern. — Diese Versuche zeigen, daß die Farbenverschiedenheiten nur von dem Entstehungswege des Chromoxyds herrühren können.

Es wurde also zur Vergleichung stets ein Glas mit der Normalflüssigkeit neben das Probirglas gestellt. War die Induction jedoch bedeutend, so entstanden dermaßen tief graue Farbtöne, daß die Farbe der Probirflüssigkeit nur mit sich selbst verglichen werden konnte, indem sie getheilt wurde und zu einer Hälfte eine größere Menge, 0,5 und selbst 1,0 Chromlösung auf einmal gesetzt wurden. Gab sich dann nach etwa 2 Minuten keine Ausgleichung in der Farbe beider Theile kund, so wurde der Versuch als beendet angesehen, und der Stand der Flüssigkeit notirt, obgleich, wo mehr als 20 Chromlösung verbraucht wurden, oft noch bis zu 2 Chromlösung hinzugesetzt werden mußten, bis die gelbe Färbung 30' anhielt.

Dieselbe Unsicherheit fand bei der Berlinerblau-Reaction statt. Eine Mischung, welche in den ersten Momenten auf der Palette gelb war, nahm bei hoher Induction nach einiger Zeit eine tiefblaue Färbung an<sup>1)</sup>. Auch hier habe ich aus

- 1) Weinstensäure allein mit Eisenoxydsalz gemischt bläut durchaus nicht das Kaliumeisencyanid. Erst nach sehr langer Zeit beginnt eine solche Mischung auf der Palette und zwar vom Rande des Fleckens aus blau zu werden. Diese Erscheinung ist durchaus verschieden von dem allmählichen Blauwerden einer Mischung von äußerst verdünnter Eisenoxydullösung mit Kaliumeisencyanid, welches durch die ganze Masse der Flüssigkeit erfolgt in der Weise, in welcher überhaupt jeder langsam entstehende Niederschlag sich bildet. Sie ist vielmehr eine Folge stärkeren zerstreuten Tageslichtes und läßt sich noch viel deutlicher in ganz analoger Weise zeigen an einer Mischung von Oxalsäure, Eisenchlorid

Gründen, auf welche ich später zurückkommen werde, die Reaction als beendigt angesehen, sobald binnen 1' keine Berlinerblaubildung mehr erfolgte.

Demgemäß sind die hohen Zahlen eigentlich fast sämtlich unter der Wahrheit, und ich theile sie unter diesem Vorbehalte nur mit, um eine oberflächliche Uebersicht über das Verhalten der Weinsteinsäure zu geben.

Da zwei der hier zu behandelnden Reductionsmittel: Zinnoxidul und schwefelige Säure in hohem Grade die Reduction des im Wasser gelösten Sauerstoffs induciren, so mußten, besonders da diese Induction auch nach dem Säuregehalte variabel ist, für diese beiden Substanzen luftfreie Mischungen angewendet werden.

Ich versah deshalb eine 2 Liter haltende verkörkte Kochflasche mit zwei bis auf den Boden und einer bis an die Mündung reichenden Röhren, welche auferhalb durch Quetschhähne verschließbar waren. Die erste stand mit einem selbstregulirenden Kohlensäure-Entwickelungs-Apparat <sup>1)</sup> in Verbindung; die zweite, heberförmig gekrümmt, diente später zum Abfüllen der Flüssigkeit. Nachdem das Wasser in der Flasche zum Sieden erhitzt und etwa 10' darin erhalten war,

und Kaliumeisencyanid, welche sich im Dunkeln völlig, in einem Becherglase auf einem dunklen Tisch ziemlich lange unverändert gelb erhält, während ein Tropfen davon auf eine weiße Porcellanplatte gebracht vom Rande aus blau wird, wie auch die Flüssigkeit im Glase von oben her, wenn sie vor dem Fenster dem Lichte weißer Wolken ausgesetzt wird. Starkes zerstreutes Tageslicht ist auch die Ursache des früher (Bd. 118, S. 23) von mir erwähnten von selbst Blauwerdens der Mischungen von Eisenoxyd- und Kaliumeisencyanidlösungen. Vom Lichte bestrahltes Eisenchlorid bläut das unbestrahlte Kaliumeisencyanid, und umgekehrt, schwach, sowie eine Mischung beider im Lichte allmählich blau wird, im Dunkeln unverändert bleibt. Die Reduction des Eisenchlorids oder Kaliumeisencyanids aber wird im Lichte sehr energisch, wenn man denselben etwas arsenige Säure, Antimonoxyd in salzsaurer Lösung oder Weinsteinsäure zusetzt, welche Stoffe, vielleicht mit Ausnahme des Antimonoxys, im Dunkeln wirkungslos sind.

1) Die Kohlensäure wurde entwickelt aus, beinahe durchsichtigem, Kalkspath und sehr verdünnter, mit etwas zweifach-chromsaurem Kali versetzter Salpetersäure.

wurde die Verbindung mit dem Kohlensäure-Apparat hergestellt, die dritte (Dampf-) Röhre abgesperrt, die Flüssigkeit der allmählichen Erkaltung überlassen und erst am folgenden Tage, bis wohin sie sich völlig mit Kohlensäure gesättigt hatte, benutzt. In derselben Weise wurde eine, 1 Liter haltende, Flasche mit Säure luftfrei gemacht, und konnten durch Abfüllen aus beiden Flaschen die luftfreien Mischungen in beliebigen Verhältnissen hergestellt werden.

Die Lösungen der Reductionsmittel wurden zunächst so bereitet, daß sie etwas mehr als ihr gleiches Volum Chromlösung zur Oxydation erforderten. Nach einigen vorläufigen Versuchen wurden sie dann soweit verdünnt, daß 10 CC. derselben mit 80 Wasser und 20 Säure genau 10 CC. der Chromlösung entsprachen. Die Permanganatlösung wurde durch Verdünnung der jedesmaligen Reductionslösung in 80 Wasser und 20 Säure gleichgestellt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden zuerst immer 100 CC. der Mischung abgemessen, deren Säuregehalt in Volum die erste Column angiebt, sodann 10 CC. der Reductionslösung und die mit *T* bezeichnete Anzahl von CC. Weinsäurelösung hinzugesetzt, endlich die innerhalb der Tabellen stehende Anzahl von CC. des Oxydationsmittels bis zur Beendigung der Reaction verbraucht.

Zu berücksichtigen ist, daß die Eisenlösung und Arsenlösung etwa  $\frac{1}{10}$  ihres Volums Schwefelsäure (Sp. G. 1,23), die Antimonlösung  $\frac{1}{4}$  und die Zinnlösung, übrigens mittelst kohlen-sauren Wassers aus Zinnchlorür frisch bereitet  $\frac{1}{10}$  ihres Volums freie Salzsäure (Sp. G. 1,12) enthielten, die Kaliumeisencyanür und Schwefelsäurelösung nur mit Wasser bereitet waren.

Die Temperatur der Lösungen wurde zwischen 16° und 18° gehalten.

### A. Eisenoxydul und Chromsäure bei Schwefelsäure.

#### a. Ende der Reaction durch Färbung der Lösung.

| Säure | 0 T  | 0,5 T | 1 T  | 2 T  | 4 T  |
|-------|------|-------|------|------|------|
| 0     | 10,0 | 17,5  | 20,0 | 22,5 | 23,5 |
| 10    | 10,0 | 16,5  | 20,0 | 23,0 | 26,5 |
| 20    | 10,0 | 15,0  | 18,5 | 22,0 | 26,5 |
| 40    | 10,0 | 14,0  | 17,0 | 21,0 | 25,0 |
| 100   | 10,0 | 13,5  | 16,0 | 19,0 | 23,0 |

#### β. Ende der Reaction mit Kaliumeisencyanid.

| Säure | 0 T  | 0,1 T | 0,2 T | 0,4 T | 0,7 T | 1 T  | 2 T  | 4 T  |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 20    | 10,0 | 11,2  | 12,5  | 14,1  | 16,8  | 18,6 | 22,0 | 25,2 |
| 20    | 10,0 | 11,4  | 12,6  | 14,5  | 16,5  | 18,7 | 22,7 | 25,6 |

Bei Anwendung einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser muß bei 10 Eisenlösung und 0,5 Weinstensäurelösung eine nicht abzusehende Menge von Chromsäure hinzugesetzt werden, bis die gelbe Farbe bleibend wird. Das Eisenoxydul ist aber schon bei 10,0 Chromlösung völlig oxydirt, wie sich, wenn man das Nichteintreten der Berlinerblau-Reaction bei dieser Concentration nicht für entscheidend hält, leicht durch nachherige Verdünnung und Probe mit Kaliumeisencyanid zeigen läßt. Hier wird also die Induction = 0. Die fortwährende Entfärbung der Chromsäure rührt aber in diesem Falle von der directen Oxydation der Weinstensäure her, wie man durch einen Versuch ohne Eisenlösung nachweisen kann.

### B. Eisenoxydul und Chromsäure bei Salzsäure.

#### Ende der Reaction mit Kaliumeisencyanid.

| Säure | 0 T    | 0,5 T  | 1 T    | 2 T    | 4 T    |                |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| 0     | (10,0) | (17,5) | (20,0) | (22,5) | (23,5) | (aus A, α ent- |
| 10    | 10,0   | 16,4   | 20,1   | 24,0   | 27,5   | nommen)        |
| 20    | 10,0   | 15,6   | 20,4   | 27,0   | 30,5   |                |
| 40    | 10,0   | 14,5   | 18,5   | 25,0   | 35,0   |                |
| 100   | 10,0   | 10,0   | 10,0   | 10,0   | 10,0   |                |

Eine Mischung von 100 Salzsäure, 10 Eisen und 8 Weinstensäure sogar, mit 10,1 Chromlösung vermischt und dann

auf 500 verdünnt, zeigt keine Berlinerblau-Reaction mehr. Bei 100 Salzsäure ist also die Induction = 0. Die directe Oxydation der Weinsteinsäure dagegen hat bei diesem Concentrationsgrade (vergl. Vers. IV im Eingang von §. 6) noch nicht begonnen.

C. Kaliumeisencyanür und Chlorsäure bei Schwefelsäure.

Ende der Reaction mit Eisenchlorid.

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T  | 8 T  |
|-------|------|------|------|------|------|
| 1     | 10,0 | 12,9 | 14,2 | 15,5 | 16,8 |
| 10    | 10,0 | 13,8 | 17,2 | 21,9 | 27,4 |
| 20    | 10,0 | 14,5 | 17,9 | 23,9 | 31,2 |
| 40    | 9,9  | 13,7 | 17,3 | 24,8 | 33,4 |
| 80    | 9,9  | 12,3 | 16,1 | 23,2 | 34,4 |

D. Schwefelige Säure und Chromsäure bei Schwefelsäure.

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T  | 8 T  |
|-------|------|------|------|------|------|
| 0     | 9,7  | 12,2 | 14,0 | 15,5 | 17,5 |
| 10    | 9,9  | 10,9 | 12,0 | 14,0 | 17,5 |
| 20    | 10,0 | 10,8 | 11,7 | 13,0 | 15,5 |
| 40    | 10,0 | 10,4 | 10,7 | 11,5 | 13,0 |
| 100   | 10,0 | 10,2 | 10,3 | 10,6 | 12,0 |

E. Arsenige Säure und Chromsäure bei Schwefelsäure.

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T  |
|-------|------|------|------|------|
| 20    | 10,0 | 13,8 | 17,0 | 20,0 |
| 40    | 10,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 |
| 100   | 10,0 | 10,8 | 11,5 | 12,5 |

F. Arsenige Säure und Chromsäure bei Salzsäure.

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T  |
|-------|------|------|------|------|
| 20    | 10,0 | 14,3 | 17,5 | 18,9 |
| 40    | 10,0 | 13,3 | 15,2 | 15,8 |
| 100   | 10,0 | 10,4 | 10,7 | —    |

G. Antimonoxyd und Chromsäure bei Salzsäure.

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T   | 8 T  |
|-------|------|------|------|-------|------|
| 0     |      | 10,9 | 11,2 | 12,1  | 13,1 |
| 10    | 9,9  | 10,6 | 11,1 | 11,7  | 13,4 |
| 20    | 10,0 | 10,5 | 10,8 | 11,2* | 11,8 |
| 40    | 10,0 | 10,1 | 10,3 | 10,4  | 10,6 |
| 100   | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,1  | 10,2 |

Hierbei wurde noch der Einfluss der Temperatur ermittelt.

| 80 Wasser, 20 Säure |           | 80 Wasser, 20 Säure, 4 T |           |
|---------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Temp.               | Chromlös. | Temp.                    | Chromlös. |
| 4°                  | 10,0      | 10°                      | 10,9      |
| 20°                 | 10,0      | 17°,5                    | 11,2*     |
| 40°                 | 10,0      | 30°                      | 11,5      |

Ferner wurden bestimmte Mischungen, vorher durch 0,2 Chromlösung gelb gefärbt und ohne eine Normallösung zu Hilfe zu nehmen, alternierend einmal zuerst Antimonlösung (A) und dann Chromlösung (C) ein andermal umgekehrt zugesetzt und die Stände der Flüssigkeiten notirt, wie folgt:

| 80 Wasser, 20 Salzsäure |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|
| I.                      |      | II.  |      |
| A                       | C    | C    | A    |
| 3,0                     | 3,0  | 3,0  | 3,1  |
| 6,0                     | 6,0  | 6,0  | 6,0  |
| 9,0                     | 8,9  | 9,0  | 9,0  |
| 12,0                    | 11,9 | 12,0 | 12,0 |
| 15,0                    | 14,9 | 15,0 | 15,0 |

| 80 Wasser, 20 Salzsäure, 4 T |      |     |    |       |      |
|------------------------------|------|-----|----|-------|------|
| III.                         |      | IV. |    |       |      |
| A                            | C    | A   | A  | C     | A    |
| 2,5                          | 2,7  | 2,7 | 3  | 2,60  | 2,60 |
| 5,0                          | 5,6  | 2,9 | 6  | 5,05  | 2,45 |
| 7,5                          | 8,4  | 2,8 | 9  | 7,55  | 2,50 |
| 10,0                         | 11,1 | 2,7 | 12 | 10,00 | 2,45 |
| 12,5                         | 13,9 | 2,8 | 15 | 12,25 | 2,25 |
| 15,0                         | 16,8 | 2,9 | 18 | 14,80 | 2,55 |

Während I und II zeigen, dass sich auch auf diese Weise die normale Zerlegung zwischen Antimonoxyd und Chromsäure sehr genau beobachten lässt, liefern III und IV, bei welchen die Differenzen übrigens ziemlich constant sind, zwei verschiedene Coëfficienten. Es ist nämlich

$$\text{aus III } \frac{C}{A} = 11,2$$

übereinstimmend mit dem \*Versuch der Tabelle G,

$$\text{aus IV } \frac{C}{A} = 12,2$$



Es wurde also viel mehr Weinsteinsäure durch Induction oxydirt, wenn das Oxydationsmittel neben derselben sich im Ueberschufs befand, als wenn dieses, wie bei allen übrigen Versuchen der Mischung des Reductionsmittels und der Weinsteinsäure zugesetzt ward.

**H. Zinnoxidul und Chromsäure bei Salzsäure.**

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T  | 8 T  |
|-------|------|------|------|------|------|
| 0     | 10,0 | 10,2 | 10,4 | 10,5 | 10,8 |
| 10    | 10,0 | 10,1 | 10,2 | 10,4 | 10,5 |
| 20    | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,2 | 10,4 |
| 40    | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,1 | 10,2 |

**J. Eisenoxydul und Uebermangansäure bei Schwefelsäure.**

| Säure | 0 T                 | 1 T                 | 2 T                 | 4 T                 |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0     | 10,1 <sup>(1)</sup> | 12,0 <sup>(2)</sup> | 13,3 <sup>(3)</sup> | 13,9 <sup>(4)</sup> |
| 10    | 10,0                | 10,8                | 11,2 <sup>(5)</sup> | 12,2 <sup>(6)</sup> |
| 20    | 10,0                | 10,6                | 10,8                | 11,2 <sup>(7)</sup> |
| 40    | 10,0                | 10,4                | 10,4                | 10,6                |
| 100   | 10,2                | 10,2                | 10,3                | 10,5                |

(<sup>1</sup>) trübte sich allmählich unter Absatz von Manganoxhydrat, (<sup>2</sup>) erforderten noch 1,2, (<sup>3</sup>) noch 1,5, (<sup>4</sup>) noch 2,0, (<sup>5</sup>) noch 0,2, (<sup>6</sup>) noch 0,3 CC. Permanganallösung bis zur einigermaßen beständigen Röthung. Keine der weinsteinsäurehaltigen Proben war überhaupt sehr beständig; bei denen der Verdünnung I ging die Farbe nach der ersten Röthung durch grün, gelb, roth, braun, gelb ins farblose über.

**K. Antimonoxyd und Uebermangansäure bei Salzsäure.**

| Säure | 0 T  | 1 T  | 2 T  | 4 T  |
|-------|------|------|------|------|
| 0     | 10,7 | 13,9 | 15,6 | 17,0 |
| 10    | 10,2 | 10,0 | 10,1 | 10,2 |
| 20    | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,1 |

Bei 40 Volumprocent Salzsäure begann schon die directe Oxydation des Chlorwasserstoffs.

bei Zinnoxydul und Uebermangansäure bei Salzsäure.

|           |      |      |      |      |      |    |
|-----------|------|------|------|------|------|----|
| Salzsäure | 0T   | 1T   | 2T   | 4T   | 6T   | 8T |
| 10        | 10,0 | 11,5 | 12,9 | —    | —    | —  |
| 10        | 10,0 | 10,0 | 10,1 | 10,2 | 10,3 | —  |
| 20        | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | —  |

Eine Vergleichung der vorstehenden Versuche beweist zunächst, daß mit Ausnahme der Combination Antimonoxyd, Uebermangansäure, 10 Salzsäure, 1 T, wegen der durch Weinsteinsäure verhinderten Bildung von Manganoxyd (übereinstimmend mit einer früheren Beobachtung, Bd. 118, S. 61, Sept. 3, VIII und X), überall durch Zunahme der Weinsteinsäure auch die Induction vermehrt wird. Dagegen die Verticalcolumnen, welche die Menge der indifferenten Säure als Veränderliche enthalten, zeigen abwärts in einigen Combinationen überall eine Zunahme, in andern überall eine Abnahme, wieder in andern ein Maximum an einer Stelle, welches bei der Combination Kaliumeiscyanoür-Chromsäure nach rechts abwärts geht.

Bei einer graphischen Darstellung, die Tmengen auf der X, die Chromsäuremengen auf der Y aufgetragen, bemerkt man, daß die einem geringeren Säuregehalt entsprechenden Curven anfänglich gerader gegen die X aufsteigen, daß ihr Asymptotenwinkel mit derselben aber schärfer ist als bei den Curven die einem größeren Säuregehalt entsprechen.

Im Allgemeinen scheint die Induction desto stärker zu seyn, je weniger leicht oxydirbar das Reductionsmittel ist. Wohl aber wirken noch andere Ursachen mitbestimmend ein, denn arsenige Säure, bei welcher die Oxydation durch Chromsäure langsamer als bei Eisenoxydul erfolgt, inducirt in viel geringerem Grade als dieses. Bei dem in stark sauren Lösungen so leicht oxydirbaren Antimonoxyd verschwindet die inducirte Oxydation durch Uebermangansäure völlig noch bis zu einem Gehalte von  $2. C_8 H_6 O_{12}$  auf  $1. Sb O_3$ , so daß also die volumetrische Bestimmung des Antimonoxys in den „émétiques“ durchaus zuverlässig ist. Bei Zinnoxydul endlich verschwindet die Induction in noch weiterem Umfange.

Alles dieses charakterisirt die völlige Verschiedenheit der inducirten und der directen Oxydation.

§. 7. Allgemeiner Fall der inducirten Sauerstoffübertragung.

Sättigt man eine weinsteinsäurehaltige Eisenoxydul- oder Kaliumeisencyanür-Lösung mit Chromsäure, so gelangt man, wie §. 6 erwähnt wurde, allmählich an einen Punct, wo ein Tropfen aus der Flüssigkeit genommen mit Kaliumeisencyanid, resp. Eisenchlorid, momentan eine farblose Mischung liefert, welche jedoch bald zu einem intensiven Blau nachdunkelt. Nimmt man, sobald dieß geschehen, wieder einen Tropfen heraus, so erhält man die blaue Fällung mit Kaliumeisencyanid sogleich. Setzt man dann von Neuem Chromsäure hinzu, so kann man bei grossem Weinstein-säuregehalt diese Erscheinung innerhalb eines Zusatzes von 4 bis 5 CC. Chromlösung beliebig oft wiederholen, wobei natürlich immer längere Zeit zum Nachdunkeln nöthig wird.

Es muß also nach der momentanen Oxydation des Eisenoxyduls in der Flüssigkeit immer wieder eine Neubildung desselben Körpers erfolgen, welche sich durch folgende Betrachtung einfach erklärt.

Obgleich Weinsteinsäure für sich Eisenoxyd nicht reducirt, so wird sie doch, indem ihr durch die Oxydation des Eisenoxyduls die Fähigkeit ertheilt wird, Chromsäure zu reduciren, in einen leichter oxydirbaren Körper verwandelt. Sie erlangt mithin wohl für die Dauer eines solchen Zustandes auch die Eigenschaft, Eisenoxyd zu reduciren, was ja, wie §. 6 besprochen wurde, unter dem Einflusse des Lichts ebenfalls geschieht.

Um nun diese supponirte Eigenschaft unabhängig von schon vorhandenem Eisenoxydul wieder hervorzurufen, wurde der arsenigen Säure gedacht, welche, ohne selbst ein starkes Reductionsmittel zu seyn, die Oxydation der Weinsteinsäure in hohem Grade inducirt, während sie selbst durch Chromsäure oxydirt wird.

Ich vermischte deshalb 10 Arsenlösung, 10 Weinsteinsäure, 10 Schwefelsäure, 2 Eisenchloridlösung (56 Milli-

gramm Eisen in 1 CC.) und 70 Wasser. Diese Mischung gab mit Kaliumeisencyanid auch nach längerem Warten keinen blauen Niederschlag. Zu derselben wurden nun auf einmal 10 Chromlösung gesetzt. In Folge dessen gab die Flüssigkeit sogleich mit Kaliumeisencyanid eine starke blaue Fällung. Der Versuch wurde sodann insofern abgeändert als die 2 Eisenchlorid durch eine aequivalente Menge von Kaliumeisencyanid ersetzt wurden. Die Flüssigkeit gab nun, vorher nicht, wohl aber nach dem Zusatze von 10 Chromsäurelösung sofort den blauen Niederschlag mit Eisenchlorid. Wurde Schwefelsäure, arsenige Säure, Weinsteinsäure, Eisenchlorid und Kaliumeisencyanid zusammengebracht, so wurde diese Mischung beim Zusatz von Chromsäure sofort blau. Bei Ausschluss von Weinsteinsäure oder von arseniger Säure wurde durch (geringere Mengen von) Chromsäure keine Reduction des Eisenoxyds bewirkt.

Das Gelingen dieser Versuche rechtfertigt die oben über Neubildung des Eisenoxyduls bei der Combination Eisenoxydul-Chromsäure-Weinsteinsäure gemachte Hypothese. Sonach ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass bei den übrigen unter »inducirte Oxydation« begriffenen Fällen eine Reduction des Hauptoxydationsproductes theilweise wieder erfolgt.

§. 8. Oxydation des Chlorwasserstoffs inducirt durch die Antimonoxyd- Uebermangansäure- Reaction.

Eine Auflösung von 73 Milligramm reinem Antimonoxyd in 5 CC. Salzsäure mit 95 CC. Wasser vermischt (trübe) entwickelt während der Sättigung mit Permanganatlösung, besonders im Anfang, deutlich Chlor. Bei grösserem Salzsäurezusatz (vorausgesetzt, dass nicht mehr als 1 Volum Salzsäure auf 2 Volum Wasser genommen wird, wobei die directe Oxydation eintritt) entwickelt sich kein Chlor. Es hebt mithin eine grössere Menge von Chlorwasserstoff die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs eben so auf wie die der Weinsteinsäure.

## §. 9. Négative Resultate.

Kaliumeisencyanür wird in saurer Lösung bekanntlich durch Uebermangansäure in Kaliumeisencyanid verwandelt. Es war zu vermuthen, daß in salzsaurer Lösung ebenso wie bei der Oxydation des Eisenoxyduls eine inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs eintreten werde. Das Versuchsergebnis war:

März 20.

| Wasser | Salzsäure | Schwefelsäure | Zehntel Kaliumeisencyanür | Permanganatlösung |
|--------|-----------|---------------|---------------------------|-------------------|
| 80     | 0         | 10            | 10                        | 10,15             |
| 80     | 10        | 0             | 10                        | 10,15             |
| 80     | 10        | 0             | 10                        | 10,20             |
| 80     | 0         | 10            | 10                        | 10,15             |

Da die Resultate bei Schwefelsäure übereinstimmen mit denen bei Salzsäure, auch ein Chlorgeruch beim Sättigen nicht bemerkbar ist, so darf man wohl schließen, daß eine inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs hierbei nicht stattfindet.

Bei dem hier angewendeten Verhältniß zwischen Wasser, Säure und Salz, trübte sich die Flüssigkeit während des Zufließens des Permanganats nicht und konnte daher der Uebergang von der urangelben in die goldgelbe Farbe deutlich in einem Becherglase wahrgenommen werden. (Vgl. Mohr, Titrimethode, Aufl. II, S. 184.)

## §. 10. Inducirte Reduction des Sauerstoffs durch die Antimonoxyd-Chromsäure (Uebermangansäure)-Reaction.

Nachdem die Versuche mit Weinsteinsäure (§. 6) gezeigt hatten, daß die inducirte Oxydation derselben von sehr verschiedener Größe je nach der Natur der inducirenden Oxyde ist, lag die Vermuthung nahe, daß auch die inducirte Reduction des im Wasser gelösten Sauerstoffs, wo sie überhaupt stattfindet, nicht nothwendigerweise überall so energisch auftritt, wie bei der Oxydation des Zinnoxyduls oder der schwefeligen Säure durch Chromsäure oder Uebermangansäure, wobei unter günstigen Umständen fast die ganze

Menge des Sauerstoffs von dem Reduktionsmittel aufgenommen wird.

Ich ward deshalb aufmerksam auf constante Differenzen, welche sich in einigen früher angestellten Versuchen (Bd. 118, S. 35 und 36) bei der Oxydation des Antimonoxys durch Chromsäure in lufthaltigem Wasser gezeigt hatten. So waren, wie die a. a. O. entworfene Tabelle zeigt, beispielsweise bei 20 Salzsäure und 200 Wasser nach 2' Wartezeit von 20 zu verbrauchender (Zwanzigstel) Chromlösung 0,20 unwirksam geblieben und wurden auch nach weiteren 6' nicht zur Oxydation verwendet; ferner bei 20 Salzsäure und 400 Wasser nach 2' noch 0,70, nach 16' noch 0,65 Chromlösung unwirksam. Während ich damals den allerdings mir selbst paradox erscheinenden Schluss daraus zog, das Antimonoxyd werde bei diesen Verdünnungen unvollständig oxydirt, obgleich es anfänglich den Sauerstoff viel schneller als die mit der Zeit vollständig oxydierbare arsenige Säure aufnehme, erschien es mir nunmehr möglich, daß diese Unregelmäßigkeit auf einer inducirten Reduction des Sauerstoffs beruhen möge; weshalb die folgenden vergleichenden Versuche in lufthaltigen und kohlensauen Mischungen vorgenommen wurden.

Da die mit Kohlensäure imprägnirten Flüssigkeiten sich in einem kalten Zimmer befanden, so wurden diese, wie auch die lufthaltigen Flüssigkeiten vor dem Zusatze der Chromlösung auf 20° erwärmt. Um Trübung zu vermeiden setzte ich erst die abgemessene Antimonlösung zur Säure und brachte dann die ganze Menge des Wassers auf einmal hinzu. Nach dem Zusatze der Chromlösung wurde, um die Oxydation vollständig zu machen, 5' gewartet. Die Beobachtung wurde dadurch vereinfacht, daß die nach dem allmählichen Eintritt der Berlinerblau-Reaction zuviel hinzugesetzten Tropfen Eisenlösung (vergl. Bd. 118, S. 23) nicht in Rechnung gezogen, sondern ebenso viel Tropfen Chromlösung (gewöhnlich nur zwei oder drei) hinzugefügt wurden und dann abgelesen ward.

Februar 22. *Antimonlösung*

### 1 Eisenlösung aequivalent 1,026 Chromlösung.

| Beobachtet              |                         |          | Gefunden            |              |  |
|-------------------------|-------------------------|----------|---------------------|--------------|--|
| (Zehntel) Antimonlösung | Salz-säure<br>Luftaltig | VVas-ser | Zehntel Chromlösung | Eisenlösung. | 10 Antimonlösung aeq. Chromlösung Mittel |
| 10                      | 20                      | 100      | 12,25               | 1,85         | 10,35                                    |
| 10                      | 20                      | 100      | 12,65               | 2,20         | 10,39                                    |
| 10                      | 20                      | 400      | 14,92               | 4,80         | 10,03                                    |
| 10                      | 20                      | 400      | 16,50               | 6,25         | 10,09                                    |
| Kohlensäuer             |                         |          |                     |              |  |
| 10                      | 20                      | 400      | 16,25               | 5,75         | 10,36                                    |
| 10                      | 20                      | 400      | 16,75               | 5,20         | 10,42                                    |

Ferner wurde eine etwa doppelt so starke (Fünftel) Antimonlösung bereitet durch Auflösung von 1,8 Grm. officinellem Antimonoxyd in 100 Salzsäure.

Februar 26.

### 1 Eisenlösung = 1,025 Chromlösung.

| Beobachtet              |                         |          | Gefunden            |             |   |
|-------------------------|-------------------------|----------|---------------------|-------------|---|
| (Fünftel) Antimonlösung | Salz-säure<br>Luftaltig | VVas-ser | Zehntel Chromlösung | Eisenlösung | 5 Antimonlösung aeq. Chromlösung Mittel |
| 5                       | 20                      | 100      | 11,85               | 1,65        | 10,16                                   |
| 5                       | 20                      | 100      | 11,60               | 1,35        | 10,21                                   |
| 5                       | 20                      | 400      | 15,70               | 5,65        | 9,91                                    |
| 5                       | 20                      | 400      | 15,50               | 5,50        | 9,86                                    |
| Kohlensäuer             |                         |          |                     |             |   |
| 5                       | 20                      | 100      | 12,65               | 2,40        | 10,19                                   |
| 5                       | 20                      | 100      | 11,95               | 1,70        | 10,21                                   |
| 5                       | 20                      | 400      | 15,70               | 5,35        | 10,22                                   |
| 5                       | 20                      | 400      | 15,60               | 5,30        | 10,17                                   |

Mit Vernachlässigung der weniger als 0,05 CC. betragenden Differenzen ergibt sich, wenn man die Beobachtungen jedes Tages unter sich vergleicht:

$$1) A_1 = A.$$

Die Induction ist also in concentrirten Lösungen = 0

$$2) B_1 - B = 0,30.$$

Das Antimonoxyd hat also aus 400 CC. lufthaltigem



Wasser so viel Sauerstoff aufgenommen, als 0,30 Zehntel Chromlösung äquivalent sind.

$$3) B_1 = A_1 = A.$$

Die Oxydation ist also vollständig auch in 20 Salzsäure und 400 Wasser.

$$4) B - A = 0,30.$$

Dies stimmt mit den früheren Beobachtungen überein, wo dieser Werth = 0,65 Zwanzigstel Chromlösung war.

Es war noch zu ermitteln, ob Aehnliches bei der Oxydation des Antimonoxys durch Uebermangansäure vor sich gehe. Auch hierbei wurden beiderlei Mischungen vor dem Zusatze des Oxydationsmittels auf 20° erwärmt.

März 5.

| Fünftel<br>Antimon | Salzsäure  | Wasser | Permanganatlösung |                           |                        |
|--------------------|------------|--------|-------------------|---------------------------|------------------------|
|                    | Lufthaltig |        | Beob.             | Corrigirt wegen der Farbe | Mittel                 |
| 5                  | 20         | 100    | 9,80              | 9,75                      | 9,77 . A               |
| 5                  | 20         | 100    | 9,85              | 9,80                      |                        |
| 5                  | 20         | 400    | 9,95              | 9,85                      | 9,85 . B               |
| 5                  | 20         | 400    | 9,95              | 9,85                      |                        |
| Kohlensäure        |            |        |                   |                           |                        |
| 5                  | 20         | 100    | 9,80              | 9,75                      | 9,77 . A <sub>1</sub>  |
| 5                  | 20         | 100    | 9,85              | 9,80                      |                        |
| 5                  | 20         | 400    | 10,15             | 10,05                     | 10,07 . B <sub>1</sub> |
| 5                  | 20         | 400    | 10,20             | 10,10                     |                        |

Hier beweist  $A_1 = A$ , daß in concentrirten Lösungen die Induction = 0,  $B_1 - B = 0,22$ , daß das Antimonoxyd so viel Sauerstoff, als in 0,22 Permanganatlösung disponibel sind, aus 400 lufthaltigem Wasser aufgenommen habe. Die Ungleichung  $B_1 > A_1$  beweist nur, daß die Reduction der Uebermangansäure in verdünnten Lösungen unvollständig ist, d. h. Manganoxyd entsteht. Endlich, daß  $B$  sehr nahe gleich  $A$ , beruht auf einer Compensation beider in entgegengesetztem Sinne wirkenden Fehler.

Es wäre noch übrig, zu zeigen, daß die Sauerstoff-Aufnahme des Antimonoxys aus lufthaltigem Wasser nicht direct, sondern durch Induction stattfindet. Es wurden deshalb (März 18) drei Mischungen von je 5 Fünftel Antimonlösung, 20 Salzsäure, 400 lufthaltigem Wasser bereitet, und

zwar die zweite eine Stunde, die dritte anderthalb Stunden nach der ersten, und dann, sogleich, nach vorheriger Erwärmung auf 20°, die dritte zuerst und die erste zuletzt mit Permanganat titirt. Jede derselben erforderte

10,30 CC. Permanganatlösung.

Hiernach findet also in anderthalb Stunden durchaus keine directe Oxydation des Antimonoxys statt. Es wäre aber undenkbar, daß von dem in 400 CC. Wasser gelösten Sauerstoff, der nach bekannten physikalischen Constanten so viel beträgt, als mindestens 4 CC. Zehntel Oxydationslösung aequivalent sind, plötzlich eine 0,3 CC. aequivalente Menge und nach längerer Zeit nicht mehr direct aufgenommen werden sollte. Mithin ist es nur möglich, daß die durch obige Versuche dargelegten Differenzen auf einer verhältnißmäßig schwachen inducirten Reduction des Sauerstoffs beruhen.

Hiernach sind meine früher gezogenen Folgerungen, daß Antimonoxyd in verdünnten Lösungen nicht vollständig oxydirbar sey, zu berichtigen. In der That wird das Antimonoxyd vollständig oxydirt, wenn auch zum Theil durch den im Wasser gelösten Sauerstoff.

Den im Eingange als bisher bekannt aufgestellten Fällen der inducirten Sauerstoff-Uebertragung sind nach Vorstehendem folgende hinzuzufügen:

| R <sub>a</sub>                       | O <sub>a</sub> | R <sub>β</sub>   | O <sub>β</sub> |
|--------------------------------------|----------------|------------------|----------------|
| Kaliumeisencyanür                    | Chromsäure     | Weinsteinsäure   | Chromsäure     |
| Schwefelige Säure                    | „              | „                | „              |
| Arsenige Säure                       | „              | „                | „              |
| Antimonoxyd                          | „              | „                | „              |
| Zinnoxidul                           | „              | „                | „              |
| „                                    | Uebersäure     | „                | Uebersäure     |
| Antimonoxyd in schwach saurer Lösung | „              | Chlorwasserstoff | „              |
| Arsenige Säure                       | „              | Manganoxydul     | „              |
| „                                    | Chromsäure     | „                | Chromsäure     |
| Oxalsäure                            | „              | „                | „              |
| „                                    | Uebersäure     | „                | Uebersäure     |

|                   |                  |                |                   |
|-------------------|------------------|----------------|-------------------|
| $R_\alpha$        | $O_\alpha$       | $R_\beta$      | $O_\beta$         |
| Eisenoxydul (?)   | Uebermangansäure | Manganoxydul   | Uebermangansäure  |
| Antimonoxyd       | "                | Antimonoxyd    | Sauerstoff        |
| "                 | Chromsäure       | "              | "                 |
| Arsenige Säure    | "                | Weinsteinsäure | Eisenoxyd         |
| "                 | "                | "              | Kaliumeisencyanid |
| Eisenoxydul       | "                | "              | Eisenoxyd         |
| Kaliumeisencyanür | "                | "              | Kaliumeisencyanid |

Iserlohn im März 1863.

### Nachschrift.

In das Verzeichniß der bis jetzt festgestellten Fälle der inducirten Sauerstoff-Uebertragung (S. 219) hätten noch aufgenommen werden können folgende dem Verfasser erst nach der Abfassung des Vorstehenden bekannt gewordenen Reactionen.

Nach Schönbein <sup>1)</sup> wirkt Wasserstoffsuperoxyd in sehr verdünnter Lösung oxydirend auf Iodkalium, wenn Eisenoxydulsalz hinzukommt. Also nach den oben gebrauchten Symbolen

$R_\alpha$  = Eisenoxydul

$O_{\alpha\beta}$  = Wasserstoffsuperoxyd

$R_\beta$  = Iodkalium.

Ferner liegt eine Beobachtung von Millon <sup>2)</sup> vor, wonach kleine Mengen von Chlor oder unterchlorigsauren Salzen in einer (kalischen) Lösung von weinsteinsäurem Kupferoxyd-Kali einen Niederschlag von Kupferoxydul bewirken.

Bei dieser a. a. O. mit »eine eigenthümliche Aeußerung der Affinität« bezeichneten Reaction findet vermuthlich eine Oxydation der Weinsteinsäure auf Kosten des Kupferoxyds und der Unterchlorigen Säure statt. Nehmen wir letztere als primum movens an, so wäre also:

1) Kopp Jahresber. 1859, S. 63; Meißner, Untersuchungen über den Sauerstoff S. 76.

2) Chemisches Centralblatt 1863, S. 255.

$O_2 =$  Unterchlorige Säure  
 $R_{\alpha\beta} =$  Weinstein säure  
 $O_\beta =$  Kupferoxyd.

Dies wären also noch zwei Fälle, der eine von inducirter Oxydation, der andere von inducirter Reduction.

Iserlohn 3. Juni 1863.

Berichtigungen zu Band 118 dieser Annalen.

Seite 36, in der Tabelle, hinter VI. lies 1,10 anstatt 0,75

Seite 37 Z. 7 v. u. lies Antimonlösung anstatt Chromlösung

### III. Mineralogische Mittheilungen; von Dr. G. vom Rath.

Fortsetzung II.

#### 7. Turnerit.

In den »Geognostisch-mineralogischen Beobachtungen im Quellgebiete des Rheins« (Zeitschr. der deutschen geolog. Ges. Bd. XIV.) erwähnte ich S. 445') der Auffindung dieses so seltenen Minerals im Tavetscher Thale und versprach eine genauere krystallographische Bestimmung desselben, welche ich unter Berücksichtigung des Turnerit's aus dem Dauphiné in gegenwärtiger Mittheilung vorlege. Mit dem Namen Turnerit bezeichnete Lévy (1823) ein in kleinen, sehr glänzenden Krystallen von gelber Farbe am Berge Sorel im Dauphiné erscheinendes Mineral, und gab nach dem einzigen Stücke, welches ihm bekannt war, eine Bestimmung der Krystallform. Die Lévy'schen Angaben und Messungen finden

1) Dort führte ich bereits einige am Tavetscher Turnerit gemessene Winkel an, denen ich nur eine »annähernde Genauigkeit« zuschreiben konnte.

Wo jene Angaben von den in dieser Mittheilung enthaltenen abweichen, ist den neueren Messungen ein größeres Gewicht beizulegen.

sich in der *Elementary introduction of Mineralogy* von Phillips, S. 382. (1823), durch den Buchstaben *L* von Phillips eigenen Messungen unterschieden. Lévy erkannte das monokline System des Turnerits. Die von Phillips gegebene Zeichnung stellt einen durch die Schiefendfläche tafelförmigen Krystall dar von großem Flächenreichthum, indem derselbe folgende Flächen aufweist, siehe die Linearprojection Fig. 1 Tafel III:  $m, l, i; c, u, x; v, e, o; b; s; z$ . Ausserdem führt Phillips noch zwei Flächenpaare auf aus der Diagonalzone von  $c$ , von denen das eine zwischen  $e$  und  $v$ , das andere zwischen  $o$  und  $e$  liegt. Zu jener ersten Turnerit-Zeichnung ist zu bemerken, daß sie die Lage der Fläche,  $u = (a \text{ Phillips})$  zum schiefen Prisma  $z = (f \text{ Phillips})$  irrig angiebt. Diefs letztere schiefe Prisma fällt nämlich in die Diagonalzone von  $u$ .

Lévy (1837) gab in der *Description d'une collection etc. Atlas Pl. LXXXII* eine neue Zeichnung, welche einen nicht tafelförmigen, sondern mehr prismatischen Krystall darstellt, an welchem das verticale Prisma  $m$ , die Endfläche  $c$ , das schiefe Prisma  $e$  ungefähr im Gleichgewicht stehen. Lévy's Angaben wiederholt Miller (1852), indem er die von Lévy und Phillips gemessenen Kantenwinkel beifügt. Die Zeichnungen, sowohl die schiefe Projection Lévy's, als die gerade Projection Miller's, sind indess nicht ganz fehlerfrei. Des Cloizeaux hat den Turnerit (*Manuel de Minéralogie* 1862. Bd. 1, S. 533) von Neuem gemessen, sowie die Kenntniß desselben durch Affindung eines neuen Prismas  $t$  bereichert. Des Cloizeaux fügte seiner Beschreibung zwei Zeichnungen von Krystallen hinzu, welche einen tafelförmigen Habitus durch Vorherrschen von  $c$  erhalten. Die Angaben dieses Mineralogen wurden mir erst bekannt, nachdem ich die Untersuchung des Tavetscher Turnerits beendet hatte.

Die Flächen des Turnerit's lassen sich zwar auf ungefähr rechtwinklige Axen zurückführen, doch ist die Abweichung vom rechten Winkel nicht unerheblich und die Formeln der Flächen lassen an Einfachheit zu wünschen übrig.

Das nahe rechtwinklige Axensystem:  $a:b:c = 0,899351:1:0,191714$  mit dem Axenwinkel  $90^\circ 41' 50''$  (den die Axen  $a:c$  vorne oben bilden) führt zu folgenden Flächenzeichen:

Verticales Prisma  $m = (a:b:\infty c)$

$$l = (a:\frac{1}{2}b:\infty c)$$

$$i = (a:2b:\infty c)$$

Längsfläche  $b = (b:\infty a:\infty c)$

Schiefe Endfläche  $c = (a:c:\infty b)$

$$x = (\frac{1}{2}a':c:\infty b)$$

$$u = (\frac{1}{3}a:c:\infty b)$$

Schiefes Prisma  $n = (a:\frac{2}{3}b:c)$

$$v = (a:\frac{2}{3}b:c)$$

$$e = (a:\frac{1}{3}b:c)$$

$$o = (a:\frac{1}{10}b:c)$$

$$r = (\frac{1}{4}a':\frac{1}{3}b:c)$$

$$w = (\frac{1}{4}a':\frac{1}{10}b:c)$$

$$s = (\frac{2}{3}a':\frac{1}{3}b:c)$$

$$t = (\frac{2}{3}a':\frac{2}{3}b:c)$$

$$z = (\frac{1}{6}a:\frac{1}{3}b:c)$$

Die Linearprojection Tafel III Fig. 1 ist auf die Ebene der den obigen Flächenzeichen zu Grunde liegenden Axen  $a$  und  $b$  ausgeführt. Die Projections-Ebene schneidet demnach die Horizontalebene unter  $0^\circ 41' 50''$ .

Die vorstehenden Flächen habe ich mit Ausnahme der Flächen  $u$  und  $o$  an dem Tavetscher Turnerit beobachtet. Diese beiden Flächen bemerkte schon Phillips an einem Dauphinéer Krystall; und auch ich habe sie an Krystallen dieses Fundorts, welche mir Prof. G. Rose gütigst zur Verfügung stellte, gefunden und sie demgemäß in mehrere der diese Mittheilung begleitenden Zeichnungen eingetragen. Das schiefe Prisma  $n$  ist bisher nicht angegeben worden. Die beiden Phillips'schen schiefen Prismen aus der Diagonale von  $c$ , von denen das eine zwischen  $e$  und  $v$ , das andere zwischen  $o$  und  $e$  liegen würde, wurden in obiger Zusammenstellung nicht aufgenommen, weil die Messungen Phillips nicht zu wahrscheinlichen Formeln führen; jene

Flächen auch von Miller in der neuen Auflage der Phillips'schen Mineralogy nicht angegeben werden. Einfacher werden die Formeln der Turnerit-Flächen, wenn man  $c$  zur basischen Endfläche nimmt, wie es auch bereits Miller gethan. Das Axenverhältniß wird nun

$$a : b : c = 0,921696 : 1 : 0,958444.$$

Die neue Axe  $a$  neigt sich nach vorne hinab, indem sie mit der Verticalaxe den Winkel  $102^\circ 42'$  bildet. Als Zeichen der Flächen erhält man nun:

$$m = (a : b : \infty c), \infty P$$

$$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c), \infty P \frac{1}{2}$$

$$i = (a : 2b : \infty c), \infty P 2$$

$$b = (b : \infty a : \infty c), \infty P \infty$$

$$c = (c : \infty a : \infty b), 0 P$$

$$x = (a' : c : \infty b), + P \infty$$

$$u = (a : c : \infty b), - P \infty$$

$$n = (3b : c : \infty a), (\frac{1}{3} P \infty)$$

$$v = (2b : c : \infty a), (\frac{1}{2} P \infty)$$

$$e = (b : c : \infty a), (P \infty)$$

$$o = (\frac{1}{2}b : c : \infty a), (2 P \infty)$$

$$r = (a' : b : c), + P$$

$$w = (a' : \frac{1}{2}b : c), + (2 P 2)$$

$$s = (3a' : 3b : c), + \frac{1}{3} P$$

$$t = (2a' : 2b : c), + \frac{1}{2} P$$

$$z = (a : b : c), - P$$

Die Fig. 2 Tafel III zeigt die Flächen projicirt auf die basische Fläche  $c$ . Aus beiden Liniensystemen (Fig. 1 und 2) ersieht man sofort die wichtigsten Zonen:

Die Diagonalzone von  $c$  begreift zehn Flächen:

$c, n, v, e, o, b, o', e', v', n'$ .

Die horizontale Zone umfaßt sieben Flächen:

$i, m, l, b, l', m', i'$ .

Es folgen in Bezug auf die Zahl der zugehörigen Flächen die beiden Endkantenzone von  $c$  mit je sechs Flächen.

$c, z, m, r', t', s'$  und

$c, z', m', r, t, s$ .



Die Diagonalzone von  $x$  zählt gleichfalls sechs Flächen:

$$x, r, w, b, w', r'.$$

Endlich verdienen noch Erwähnung die beiden Endkantenzone von  $x$  mit je fünf Flächen:

$$x, v, z, i, s \text{ und}$$

$$x, v', z', i', s'.$$

Alle anderen Zonen zählen weniger als fünf Flächen. Die Betrachtung der beiden geraden Projectionen, Fig. 3 (auf die Horizontalebene) Fig. 4 (auf die Längsfläche), lehrt, wie vortrefflich jede Fläche durch ihre betreffenden Zonen bestimmt werden kann. Die Fundamentalwinkel, welche der obigen Axenberechnung zu Grunde gelegt wurden, sind:

$$m':r = 141^\circ 23', r:x = 143^\circ 44', m:b = 131^\circ 58'.$$

Diese Messungen wurden an dem einzigen bisher bekannten Tavetscher Turnerit-Krystall ausgeführt, sind indess das Mittel wiederholter Beobachtungen und Einstellungen. Dieselben Kanten wurden schon früher für den T. aus dem Dauphiné gemessen:

$m':r = 141^\circ 23'$  von Marignac,  $= 140^\circ 50'$  von Lévy. Dieselbe Kante berechnet Des Cloizeaux aus seinen Fundamentalwinkeln  $141^\circ 25'$ .

$r:x$  maafs Phillips  $143^\circ 30'$ , Des Cloizeaux berechnete  $= 143^\circ 30'$ .

$m:b$  maafs Phillips  $131^\circ 55'$ , Miller  $131^\circ 50'$ , Des Cloizeaux berechnete  $= 131^\circ 50'$ .

In folgender Tabelle stelle ich die berechneten und gemessenen Kantenwinkel des Turnerit's zusammen.

Die Winkel unter I sind von mir berechnet aus den obigen drei Fundamentalwinkeln des Tavetscher Turnerits. II weist die von Des Cloizeaux berechneten Winkel auf; dieses Forschers Fundamentalwinkel sind mit einem \* bezeichnet, unter III stehen die von Lévy, unter IV die von Phillips. Unter V die von Marignac am Dauphinéer Turnerit gemessenen Neigungen. VI enthält die von mir theils am Tavetscher (T), theils am Dauphinéer (D) Turnerit gemessenen Winkel.

Noch bemerke ich, dass die Querfläche  $\alpha$  nur als Spaltungsrichtung nicht als Krystallfläche erscheint.

|         | I                 | II                | III              | IV               | V                | VI  |
|---------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|---|
|         | (Levy)            | (Phillips)        | (Marignac)       | (v. R.)          |                  |   |
| $m:a$   | $= 138^{\circ}2'$ | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $m:b$   | $= *131\ 58'$     | $131^{\circ}50'$  | —                | $131^{\circ}55'$ | $131^{\circ}50'$ | —   |
| $m:c$   | $= 99\ 24,5'$     | $*100\ 0'$        | $99^{\circ}40'$  | —                | $100\ 25'$       | —   |
| $l:a$   | $= 119\ 4'$       | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $l:b$   | $= 150\ 56'$      | $150^{\circ}49'$  | —                | $150^{\circ}55'$ | $150^{\circ}55'$ | $150^{\circ}58'\ T$   |
| $l:c$   | $= 96\ 8'$        | $96\ 32'$         | —                | —                | $96^{\circ}49'$  | —   |
| $i:a$   | $= 155\ 47'$      | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $i:b$   | $= 114\ 13'$      | $114^{\circ}7'$   | —                | —                | $114^{\circ}22'$ | —   |
| $i:c$   | $= 101\ 34'$      | $102\ 17'$        | —                | —                | —                | —   |
| $u:a$   | $= 142\ 15'$      | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $u:b$   | $= 90\ 0'$        | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $u:c$   | $= 140\ 27'$      | $140^{\circ}40'$  | —                | —                | —                | —   |
| $x:a$   | $= 130\ 3'$       | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $x:b$   | $= 90\ 0'$        | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $x:c$   | $= 127\ 15'$      | $*126^{\circ}31'$ | —                | —                | $126^{\circ}31'$ | —   |
| $o:a$   | $= 95\ 58'$       | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $o:b$   | $= 151\ 52'$      | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $o:c$   | $= 118\ 7'$       | $118^{\circ}2'$   | —                | $117^{\circ}48'$ | —                | —   |
| $e:a$   | $= 99\ 14,5'$     | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $e:b$   | $= 133\ 4,5'$     | —                 | —                | —                | —                | $133^{\circ}11'\ D$   |
| $e:c$   | $= 136\ 55'$      | $136^{\circ}48'$  | $137^{\circ}22'$ | —                | $136^{\circ}43'$ | —   |
| $v:a$   | $= 101\ 29,5'$    | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $v:b$   | $= 115\ 2'$       | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $v:c$   | $= 154\ 58'$      | $154^{\circ}51'$  | $155^{\circ}17'$ | —                | —                | $\left\{ \begin{array}{l} 154^{\circ}10' \\ 156\ 0' \end{array} \right. T'$ |
| $n:a$   | $= 102\ 7'$       | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $n:b$   | $= 107\ 8,5'$     | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $n:c$   | $= 162\ 41,5'$    | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $\pi:a$ | $= 133\ 0'$       | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $\pi:b$ | $= 120\ 24'$      | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $\pi:c$ | $= 131\ 41'$      | $131^{\circ}55'$  | —                | —                | —                | —   |
| $r:a$   | $= 121\ 15'$      | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $r:b$   | $= 126\ 16'$      | $126^{\circ}30'$  | —                | $126^{\circ}30'$ | $126^{\circ}25'$ | $126^{\circ}16'\ T$   |
| $r:c$   | $= 119\ 12,5'$    | —                 | —                | —                | —                | $119\ 8'\ T$  |
| $w:a$   | $= 111\ 15'$      | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $w:b$   | $= 145\ 43,5'$    | $145^{\circ}57'$  | —                | $146^{\circ}10'$ | $145^{\circ}53'$ | —   |
| $w:c$   | $= 109\ 56'$      | $109\ 28'$        | —                | —                | $109\ 5'$        | —   |
| $s:a$   | $= 97\ 3'$        | —                 | —                | —                | —                | —   |
| $s:b$   | $= 107\ 34,5'$    | —                 | —                | —                | —                | —   |

1) Auf  $v$  zwei bilden, deren Mittel  $= 155^{\circ}5'$ .

|        | I           | II         | III        | IV      | V         | VI                       |
|--------|-------------|------------|------------|---------|-----------|--------------------------|
|        | (Levy)      | (Phillips) | (Marignac) | (v. R.) |           |                          |
| s : c  | = 153 25'   | 153°17'    | —          | 153°52' | 152°55'   | —                        |
| t : a  | = 105 30'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| t : b  | = 114 35'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| t : c  | = 142 6'    | 141°41'    | —          | —       | 141°15'   | —                        |
| n : m  | = 110 41',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| n : m' | = 92 21'    | —          | —          | —       | —         | —                        |
| v : m  | = 115 32'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| v : m' | = 97 45'    | —          | —          | —       | —         | —                        |
| e : m  | = 125 11',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| e : m' | = 109 43',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| m : i  | = 162 15'   | 162°17'    | 162°15'    | —       | 162°32'   | { 161°4' T               |
| m : l  | = 161 2'    | 161 1      | 161 2'     | —       | 160 55'   | { 161 7' D               |
| m' : r | = * 141 23' | 141°25'    | 140°50'    | —       | 141°23'   | —                        |
| m' : w | = 132 26'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| m' : x | = 118 35'   | 118°27'    | —          | 118°45' | —         | —                        |
| m : u  | = 126 0',5  | 126 25'    | —          | 126 10' | —         | —                        |
| m' : t | = 118 29',5 | 118 19'    | —          | —       | 118°21'   | —                        |
| m : a  | = 107 10',5 | 106 43'    | —          | —       | 106 41'   | —                        |
| l : e  | = 132 27'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| l' : e | = 121 15'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| l' : w | = 154 32'   | 154°0'     | —          | —       | 154°6'    | —                        |
| l' : u | = 112 35'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| l' : x | = 108 13'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| l' : r | = 140 16',5 | —          | —          | —       | —         | { 140°20' T<br>140°15' D |
| i : u  | = 136 9'    | —          | —          | —       | —         | —                        |
| i' : x | = 125 56'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| i' : p | = 89 32'    | —          | —          | —       | —         | —                        |
| i : r  | = 135 42'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| e : w  | = 172 46'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| e : r  | = 139 30',5 | 139°7'     | —          | —       | —         | —                        |
| e : u  | = 124 16',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| e : s  | = 149 21'   | 149°16'    | —          | 149°21' | 149°22' D | —                        |
| e : x  | = 116 14'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| v : u  | = 134 19'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| v : s  | = 159 52',5 | —          | —          | —       | 159°48' T | —                        |
| s : x  | = 143 23'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| v : x  | = 123 15',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| w : x  | = 154 16',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| t : r  | = 157 6',5  | —          | —          | —       | —         | —                        |
| s : r  | = 145 47',5 | —          | —          | —       | —         | —                        |
| t : s  | = 168 41'   | —          | —          | —       | —         | —                        |
| t : e  | = 149 22'   | —          | —          | —       | —         | —                        |

|         | I           | II        | III     | IV         | V          | VI      |
|---------|-------------|-----------|---------|------------|------------|---------|
|         | (Levy)      | (Levy)    | (Levy)  | (Phillips) | (Marignac) | (v. R.) |
| $t:x$   | = 146 52'   | —         | —       | —          | —          | —       |
| $r:x$   | = 105 45'   | —         | —       | —          | —          | —       |
| $\pi:u$ | = 149 36'   | 149° 44'  | —       | 149° 38'   | —          | —       |
| $n:v$   | = 172 6' 5  | —         | —       | —          | 172° 20'   | T       |
| $v:e$   | = 161 57' 1 | —         | —       | —          | 162 0'     | T       |
| $r:w$   | = 150 32' 5 | —         | —       | —          | —          | —       |
| $u:x$   | } = 87 42'  | —         | —       | —          | —          | —       |
| über c  |             | —         | —       | —          | —          | —       |
| $m:m'$  | = 96 4'     | * 96° 20' | 96° 10' | —          | 96° 20'    | —       |
| $r:x$   | = * 143 44' | 143 30'   | —       | 143° 30'   | —          | —       |

In der Dauphiné findet sich der Turnerit in tafelförmigen Krystallen (s. Fig. 5<sup>1</sup>) Tafel III, und die beiden Figg. Des Cloizeaux's Atl. Pl. XLII.), seltener in niedrigen Prismen, wie Lévy's Zeichnung lehrt. Der einzige bisher bekannte Krystall aus dem Tavetscher Thal ist parallel der Axe *b* ausgedehnt, sodass sich die Endflächen in Kanten schneiden, wie es beim Epidot der Fall ist. Die Fläche *c* ist etwas gebogen, alle anderen Flächen, eben und stark glänzend. Der Tavetscher Turnerit (s. Fig. 6) ist deutlich spaltbar parallel der Längsfläche *b*, weniger parallel der Querfläche *a*. Der Bruch muschlig, diamantglänzend, die Farbe gelb, wie manche Titanite.

Das Handstück, worauf der Turnerit-Krystall in Begleitung von gelbem Bergkrystall und Anatas aufgewachsen war, ist Talkschiefer und stammt von Sta. Brigitta bei Ruacras.

#### 8. Mizzonit.

Scacchi bezeichnete im 3. Ergänzungsbande dies. Ann. S. 478 mit dem Namen Mizzonit ein dem Mejonit verwandtes Mineral auf Somma-Auswürflingen, und begründete die Trennung vom Mejonit vornehmlich durch folgende Verschiedenheiten:

- 1) Durch ein Versehen des Hrn. Lithographen sind die schiefen Projectionen, Figg. 5 und 6, nicht ganz richtig gestellt worden. Die der Axe *b* parallelen Kanten dürfen nämlich in jenen Projectionen nicht horizontal erscheinen, müssen vielmehr von der Linken zur Rechten etwas abwärts sinken. Die Richtigkeit der Figg. in sich leidet indess durch jenes Versehen keine Einbuße.

Die Mizzonit-Krystalle zeigen die Flächen des ersten quadratischen Prisma's ausgedehnt und gestreift, außer dem Hauptoktaeder, dessen Endkanten von Scacchi um  $\frac{1}{4}$  Grad. weniger stumpf gefunden wurde, als diejenige des Mejonits, häufig auch die gerade Endfläche; sie sind aufgewachsen auf einem wesentlich aus glasigem Feldspath bestehenden Gesteine; das Mineralpulver löst sich nur schwer in Chlorwasserstoffsäure auf.

Die Mejonit-Krystalle zeigen das zweite quadratische Prisma mit herrschenden Flächen, außer dem Hauptoktaeder zwar noch andere Oktaeder und ein Dioktaeder, aber nicht oder nur höchst selten die Endfläche; sie sind aufgewachsen in Drusen von Kalkstein-Auswürflingen; werden leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

G. Rose in seinem »Krystallo-chemischen Mineralsystem« (1852) S. 35 und 84 stellt den Mizzonit, »bis eine nähere Kenntniss seiner chemischen Zusammensetzung über seine Stellung im System entscheidet,« einstweilen zum Mejonit als vierte Species der Gattung Wernerit.

Die Fig. 7 stellt einen Mizzonit-Krystall mit den von mir in der Krantz'schen Sammlung beobachteten Flächen in ihrer gegenseitigen Ausbildung dar:

Hauptoktaeder  $o = (a : a : c)$ ,  $P$   
 Erstes Prisma  $M = (a : a : \infty c)$ ,  $\infty P$   
 Achtseitiges Prisma  $f = (a : \frac{1}{2}a : \infty c)$ ,  $\infty P2$   
 Zweites Prisma  $a = (a : \infty a : \infty c)$ ,  $\infty P\infty$   
 Endfläche  $c = (c : \infty a : \infty a)$ ,  $0P$

Die Mizzonit-Krystalle sind stärker verlängert in der Richtung der Verticalaxe, als dieß bei dem Mejonit der Fall ist. Stets herrscht das erste Prisma, das zweite ist äußerst schmal, oder fehlend, die Endfläche ist häufig vorhanden, oft indess fehlt sie. Die verticalen Flächen sind stark längsgestreift. V. Kokscharow theilt in seinem Werke »Materialien zur Mineralogie Rußlands«, B. II, S. 208, Messungen eines Mizzonit-Krystalls mit, welche die früheren Bestimmungen Scacchi's fast vollkommen bestätigen. Es beträgt der Endkantenwinkel der Mizzonit-Grundform nach

Scacchi v. Kokscharow  
 $135^{\circ} 56'$   $135^{\circ} 58' 55''$

Legt man für die Endkante den Werth  $135^{\circ} 58'$  zu Grunde, so berechnet sich das Axenverhältniß

$$a:c = 1:0,442095 = 2,261855:1.$$

Ferner ergibt sich die Neigung:

|                         | Gemessen                        |                                     |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| $o:M$                   | $= 122^{\circ} \frac{5}{6}'$    |                                     |
| $o:c$                   | $= 147^{\circ} 59 \frac{1}{6}'$ | $147^{\circ} 57' \text{ (Scacchi)}$ |
| $o:o'' \text{ über } c$ | $= 115^{\circ} 58 \frac{1}{2}'$ | $115^{\circ} 52' \text{ (Scacchi)}$ |

Bei der nahen Uebereinstimmung der Messungen Scacchi's und v. Kokscharow's schien eine Wiederholung derselben nicht geboten. Wohl aber versprach die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung <sup>1)</sup> von Interesse zu seyn. Die den folgenden Analysen zu Grunde liegenden Krystalle rühren von einem Stücke der Sammlung des Hrn. Dr. Krantz her, welches derselbe mit dankenswerther Güte der Analyse opferte. Das Stück war von Scacchi selbst als Mizzonit bezeichnet worden. Meine Untersuchung dieser Krystalle ergab Folgendes:

Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel dem zweiten quadratischen Prisma; der Bruch muschlig, Glasglanz, farblos, durchsichtig; zuweilen die Oberfläche durch Eisenoxyd braun gefärbt. Härte 5,5 bis 6, d. h. näher der Quarz- als der Feldspath-Härte. Spec. Gewicht  $= 2,623$ . Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral nicht schwierig zu einem blasigen Glase. Auch das feinste Pulver wird nur zum geringen Theile durch kochende Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

Schon aus dem im Vergleiche mit dem Mejonit (spec. Gew. 2,735) geringeren Gewichte konnte, da es sich hier um isomorphe Mineralien handelt, der Schlufs gezogen werden, daß der Mizzonit mehr Kieselsäure enthält als der Mejonit, was durch die Analyse vollkommen bestätigt wurde.

1) Der Mizzonit ist bisher noch nicht analysirt worden. Zwar führt Dufrenoy (*Minéralogie* III, 659) unter der Ueberschrift Mizzonit eine Analyse an; doch hat sich hier ein Versehen eingeschlichen, indem sich jene von mir ausgeführte Analyse auf den Mejonit bezieht.

|                  | I           | II                  | Mittel | Sauerstoff |       |
|------------------|-------------|---------------------|--------|------------|-------|
| Angewandte Menge | 1,168       | 0,337 <sup>1)</sup> |        |            |       |
| Kieselsäure      | 54,70       | nicht best.         | 54,70  | —          | 29,17 |
| Thonerde         | 23,80       | nicht best.         | 23,80  | —          | 11,11 |
| Kalkerde         | 8,65        | 8,90                | 8,77   | 2,50       | 5,46  |
| Magnesia         | 0,22        | nicht best.         | 0,22   | 0,09       |       |
| Kali             | nicht best. | 2,14                | 2,14   | 0,36       |       |
| Natron           | nicht best. | 9,83                | 9,83   | 2,51       |       |
| Glühverlust      | 0,13        | —                   | 0,13   | —          | —     |
|                  |             |                     | 99,59  |            |       |

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen der

Kieselsäure 5 = 5,251

Thonerde 1,904 = 2

Basen R 0,936 = 0,983

Die vorstehenden Analysen lehren, daß der Mischung des Mizzonits die Zahlen 1 : 2 : 5 zu Grunde liegen, oder mit anderen Worten, daß derselbe eine Verbindung ist von 6 Atomen einatomiger Basen (und zwar ungefähr 3 At. Kalkerde und 3 At. Natron) + 4 At. Thonerde + 15 At. Kieselsäure (Si).

Dieses Ergebniss gewinnt an Interesse, wenn wir nun dem Mizzonit seine Stelle unter den Species der Gattung Wernerit anweisen, und zu dem Zwecke einen Rückblick auf die Mischung der verschiedenen unter jener großen Gattung begriffenen Mineralien werfen.

In dem »Mineralssystem« (1852) unterschied G. Rose in der genannten Gattung (abgesehen vom Mizzonit, für welchen keine Analyse vorlag) drei Species: den Mejonit, den Skapolith und den Nuttalith, deren Mischung der hochverehrte Forscher durch dasselbe Zahlengesetz 1 : 2 : 3 beherrscht glaubte, und deren Verschiedenheit ihm damals nur in der Vertretung der Basen R zu beruhen schien. Beim Mejonit wäre

1) Aus Mangel an dem seltenen Material konnte nur eine so geringe Menge zur Bestimmung der Alkalien verwendet werden; doch wurde hier mit ganz besonderer Sorgfalt verfahren.



R = Kalkerde, beim Skapolith = Kalkerde und Natron, beim Nuttallith = Kalkerde, Eisenoxydul und Kali.

Wie die verschiedenen Species des Granats, der Hornblende, des Augits etc. stellten sich den damaligen Untersuchungen zu Folge die Species des Wernerits dar als bedingt durch das Eintreten verschiedener vicariirender, isomorpher Basen.

Im Gegensatz zu dieser Ansicht folgerte ich (1853) aus meinen Untersuchungen über die Wernerite (s. Diese Ann. Bd. XC. S. 313), daß diese Gattung in mehrere heteromere Species zerfalle, von denen ich drei mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben glaubte:

Mejonit, mit dem Sauerstoff-Verhältniß 1 : 2 : 3

Skapolith " " " " " 1 : 2 : 4

Wernerit v. Gouverneur (N.-York) " 1 : 2 : 5

Die Verschiedenheit der Wernerite wurde demnach nicht in eine Vertretung isomorpher Basen gesetzt, sondern in ein verschiedenes Sauerstoffverhältniß, und die Species des Wernerits stellen sich dar nicht wie diejenigen des Granats usw., sondern vielmehr wie diejenigen des Feldspaths (Orthoklas, Oligoklas, Andesin, Labrador, Anorthit) oder Turmalins.

Doch wurde die Ansicht verschiedener Sauerstoff-Portionen in den Werneriten keineswegs allgemein angenommen. Rammelsberg in der »Mineralchemie« (1860) sagt bei der Discussion der bis dahin bekannten vierzig Skapolith-Analysen: »Es ist sehr wahrscheinlich, daß der ursprüngliche Skapolith mit dem Mejonit [in Bezug auf das Sauerstoff-Verhältniß 1 : 2 : 3] identisch sey.« Gleichwohl konnte es Rammelsberg nicht entgehen, daß eine große Zahl von Skapolithen ungefähr der Proportion 1 : 2 : 4 gehorchen. Statt aber dasselbe als ursprünglich anzuerkennen, wie es im 3. Suppl. seines Handwörterbuchs des chemischen Theils der Mineralogie S. 141 geschah, stellt er die eigenthümliche Hypothese auf, es sey durch die Verwitterung die ursprüngliche Mischung (1 : 2 : 3) zerstört, und jene neue erzeugt worden. Die chemische Veränderung des Skapoliths

bestehe offenbar theils in einer Aufnahme von Alkali, Magnesia, Wasser, selbst Kieselsäure. » Das Resultat ist in jedem Falle eine *neue bestimmte Verbindung*, deren Erkennung nur darum oft schwer fällt, weil dieselbe noch mit Resten der ursprünglichen Substanz gemengt ist. Die große Anzahl der vorhandenen Analysen gestattet nichtedestoweniger, einige dieser Verbindungen anzugeben, z. B.  $\text{R} : \text{R} : \text{Si} = 1 : 2 : 4$  etc.« Doch wirft Rammelsberg weiterhin selbst die Frage auf: » Ist es denkbar, daß der Skapolith von Gouverneur ursprünglich die Zusammensetzung des Mejonits gehabt habe? Es müßte die Hälfte des Kalks durch das Aequivalent an Natron ersetzt, und was doch unwahrscheinlich ist, die Kieselsäure sich um zwei Drittel ihrer Menge vermehrt haben.«

Während die Proportion  $1 : 2 : 4$  aus den Analysen vieler Kapoliths sich zwanglos ableitet, und die jenen Zahlen entsprechende ursprüngliche Mischung bei wiederholter, vorurtheilsfreier Prüfung der zahlreichen Analysen nicht zweifelhaft bleiben wird, so stützte sich die Proportion  $1 : 2 : 5$  allein auf die Analyse des Wernerits von Gouverneur. Nur das frische Ansehen dieses in körnigem Kalkstein eingewachsenen Minerals, die genaue Uebereinstimmung der beiden mit demselben angestellten Analysen unter einander und mit der durch die Sauerstoff - Proportion  $1 : 2 : 5$  erheischten Mischung konnten mich veranlassen, diesen Wernerit als eine neue Species, » der auch ein neuer Name gegeben werden müßte«, aufzustellen. — Zu nicht geringer Freude mußte es mir also gereichen, für den gleich dem Mejonit auf Somma-Auswürflingen vorkommenden Mizzonit (dessen Verschiedenheit von jenem nach den Mittheilungen Scacchi's wenig gewichtig erscheinen mochte), dieselbe Mischung nachzuweisen, wie vor einem Jahrzehend für den Wernerit von Gouverneur; welch letzterer (specif. Gew. 2,633) besteht aus:

|             |             |
|-------------|-------------|
| Kieselsäure | 52,25       |
| Thonerde    | 23,97       |
| Kalkerde    | 9,86        |
| Magnesia    | 0,78        |
| Kali        | 1,73        |
| Natron      | 8,70        |
| Wasser      | 1,20        |
|             | <hr/> 98,49 |

Ox. R:Äl:Si = 5,62 : 11,20 : 27,86

= 1,009 : 2,010 : 5

Es sey nun der Vorschlag gestattet, den Namen Mizzonit auszudehnen auf den Wernerit von Gouverneur und überhaupt auf alle diejenigen, für welche die Analyse eine der Proportion 1 : 2 : 5 entsprechende Mischung nachweist. Bezeichnen wir nun, indem wir von anderen, theils noch nicht sicher erwiesenen, theils weniger wahrscheinlichen Wernerit-Mischungen absehen, unsere drei Species (nächst den Feldspathen gewiß die schönsten unzweifelhaftesten Beispiele der Heteromerie unter den Silikaten) mit den ihnen entsprechenden Formeln:

|              |           |                                 |  |
|--------------|-----------|---------------------------------|--|
| I Mejonit    | 1 : 2 : 3 | $2R^3\ddot{Al}^2 + 9\ddot{Si}$  | $3R^3\ddot{Si} + 2\ddot{Al}^2\ddot{Si}^2$  |
| II Skapolith | 1 : 2 : 4 | $2R^3\ddot{Al}^2 + 12\ddot{Si}$ | $R^3\ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al}\ddot{Si}^2$   |
| III Mizzonit | 1 : 2 : 5 | $2R^3\ddot{Al}^2 + 15\ddot{Si}$ | $R^6\ddot{Si}^5 + 2\ddot{Al}^2\ddot{Si}^5$ |

R ist beim Mejonit Kalk, beim Skapolith Kalk nebst etwas Natron, beim Mizzonit  $\frac{1}{2}$  At. Kalk +  $\frac{1}{2}$  At. Natron.

Aus der ersten Reihe der Formeln erhellt die Analogie der Mischungen; die zweite ist nach dem Grundsatz gebildet, in den beiden Gliedern des Doppelsilikats stets gleiche Sättigungsstufen anzunehmen. Diese Annahme ist für die beiden Verbindungen I und II die einzig mögliche, und auch für III die wahrscheinlichste. Späteren Untersuchungen bleibt zu entscheiden vorbehalten, zunächst, ob aus jener Reihe Wernerite mit größerem Kieselsäure-Gehalte (z. B. entsprechend der Proportion 1 : 2 : 6) existiren, dann ob bei allen dieser Gattung angehörigen, durch eine gleiche Krystallform vereinigten Mineralien das Sauerstoff-Verhältniß der einatomigen Basen zur Thonerde stets dasselbe bleibt,

der ob vielmehr die Heteromerie sich auch auf diesen Theil der Mischung erstrecke. — Die Proportion 1 : 2 : 5 kommt außer dem Mizzonit keinem bisher bekannten Mineral zu, das Gleiche gilt für die Skapolith-Mischung; während die Proportion des Mejonit sich wiederfindet bei der Gattung Epidot.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient, daß in dem Mizzonit (sowohl in demjenigen vom Vesuv als in demjenigen von Gouverneur) die Kalkerde und das Natron als vicariirende Basen erscheinen. Dasselbe findet nur noch statt bei der Gattung Feldspath und bei einigen Zeolithen, während kein einziges künstliches Natronsalz mit einem Kalksalze isomorph ist. Diese letztere Thatsache spricht in besonderem Grade zu Gunsten der von H. Rose wahrscheinlich gemachten Ansicht, daß in dem Natron (Na) zwei Atome Sauerstoff vorhanden seyen, im Kalk dagegen nur eines. Diejenigen Fälle, in denen die Kalkerde und das Natron als stellvertretende Basen auftreten, sind demnach als Ausnahmen anzusehen, und bedürfen einer besonderen Beachtung und Erklärung<sup>1)</sup>.

Der Mizzonit findet sich in gewissen Trachyt-Auswürflingen der Somma. Das Gestein ist grau und besteht aus einem feinkörnigen Gemenge von Sanidin und schwärzlich grünem Augit. Diese beiden Mineralien sind auch in größeren, deutlich erkennbaren Krystallen ausgeschieden, nebst schwarzem Glimmer und wenig Magneteisen. In den Drusen dieses Gesteins, in denen sich zuweilen auch Kalkspath gebildet hat, sitzen die Krystalle des Mizzonits.

Auf ein zweites Vorkommen des Mizzonits machte mich Prof. G. Rose aufmerksam. In dem Piperno von Camaldoli, welcher in ausgedehnten Steinbrüchen bei Pianura, am westlichen Fulse jener Höhe, gebrochen wird, finden sich bis eine Linie große quadratische Krystalle eingewachsen. Das weißse trachytische Gestein mit ausgeschiedenen Sanidin-Krystallen ist zuweilen von den kleinen prismatischen Krystallen gleichsam erfüllt, so daß Tausende in einem Hand-

1) Anmerk. (während der Correctur): Wie ich in einer späteren Fortsetzung dieser »Mittheilungen« darlegen werde, scheint ein Kryolith zu existiren, in welchem zwei Drittel des Natriums durch Calcium vertreten werden.

stücke liegen. Die Endigung der Krystalle wird durch ein Oktaëder (dessen Kantenwinkel, wie eine ungefähre Messung mir zu bestimmen erlaubte, mit denjenigen des Mizzonits übereinstimmen) und die Endfläche gebildet. Es herrscht das zweite quadratische Prisma mit vertical gestreiften Flächen, auf dessen Kanten die Oktaëderflächen aufgesetzt sind. Das erste Prisma nur untergeordnet.

#### 9. Mejonit vom Laacher See.

Unter denjenigen Mineralien, welche sich in den sogenannten Auswürflingen des Laacher Sees finden, gehört der Mejonit zu den seltensten<sup>1)</sup>. Neben dem Vesuv bilden die Ufer des Laacher Sees das einzige bisher bekannte Vorkommen des Mejonits im engeren Sinne. Eine Vergleichung der Krystalle beider Fundstätten ist deshalb von besonderem Interesse.

Unter Zugrundelegung der allgemein angenommenen Grundform erhalten die von mir am Laacher Mejonit aufgefundenen Flächen folgende Bezeichnungen:

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Hauptoktaëder            | $o = (a : a : c), P$                             |
| Erstes stumpfes Oktaëder | $t = (a : \infty a : c), P \infty$               |
| Dioktaëder               | $s = (a : \frac{1}{3} a : c), 3P3$               |
| Erstes Prisma            | $M = (a : a : \infty c), \infty P$               |
| Zweites Prisma           | $a = (a : \infty a : \infty c), \infty P \infty$ |
| Achtseitiges Prisma      | $f = (a : \frac{1}{2} a : \infty c), \infty P2$  |
| Endfläche                | $c = (c : \infty a : \infty a), 0P.$             |

Ueber die Ausbildung dieser Flächen lehren die vergleichsweise wenig zahlreichen Krystalle Folgendes: In der Endigung herrscht  $o$ , die Flächen  $t$  sind nicht immer vorhanden, häufig nur sehr schmal. Die Flächen des Dioktaëders treten mit eigenthümlicher Unregelmäßigkeit auf, indem

1) Schon G. Sandberger erwähnt (N. Jahrb. v. Leonhard u. Bronn, 1845, S. 144) des Mejonit's von Laach mit den Worten: »Mejonit, in entseiteten und entrandeten quadratischen Säulen vorkommend, selten. Eine ausgezeichnete Krystallgruppe fand sich beim Aufschlagen in der Höhlung eines feinkörnigen Rhyakolith-Gesteins.«

sie unvollzählig, doch in gesetzloser Weise erscheinen. Die Flächen des ersten quadratischen Prismas bilden meist nur mehr oder minder schmale Kantenabstumpfung des zweiten, welches in der horizontalen Zone herrscht.

So sind die Laacher Krystalle vollkommen gleich den vesuvischen, und in der That kaum von ihnen zu unterscheiden. Das achtseitige Prisma  $f = (a : \frac{1}{2}a : \infty c)$  scheint eine Verschiedenheit zwischen den Mejoniten beider Fundorte zu bedingen. Jenes Prisma wird nämlich an den Krystallen vom Vesuv nicht angegeben, sondern statt desselben  $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$ . Doch beruht diese Angabe nach Prof. G. Rose's gütiger brieflicher Mittheilung auf einem Irrthum, da derselbe am Mejonit niemals ein anderes achtseitiges Prisma beobachtete, als  $(a : \frac{1}{2}a : \infty a)$ . Dasselbe Prisma und nur dieses wurde von v. Kokscharow an russischen Skapolithen beobachtet. Es ist unschwer einzusehen, daß die Kante zwischen dem achtseitigen Prisma  $(a : \frac{1}{2}a : \infty c)$  und dem zweiten quadratischen Prisma  $(a)$  gleich ist der Kante zwischen dem achtseitigen Prisma  $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$  und dem ersten quadratischen Prisma  $(M) = 153^\circ 26'$ ; und umgekehrt die Kante zwischen dem Prisma  $(a : \frac{1}{2}a : \infty c)$  und  $M$  gleich der Kante zwischen dem Prisma  $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$  und  $a = 161^\circ 34'$ . Daraus ist wohl der Irrthum der bisherigen Angabe zu erklären. Das Dioktaëder  $s$  bildet mit dem Prisma  $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$  horizontale Combinationskanten; das Prisma  $(f) (a : \frac{1}{2}a : \infty c)$  fällt in die Zone  $s : t$ .

Alle Flächen des Laacher Mejonits sind glatt und glänzend, die Prismenflächen nicht gestreift.

Die Grundform  $(o)$  des Mejonits von Laach mißt in den Endkanten  $135^\circ 58\frac{1}{2}'$ , in den Seitenkanten  $64^\circ 1\frac{1}{2}'$ , daraus das Axenverhältniß:

$$a : c = 1 : 0,442038 = 2,262249 : 1.$$

Dieses Axenverhältniß wurde hergeleitet aus dem Endkantenwinkel der Grundform, welcher zu dem Zwecke mit möglichster Genauigkeit ermittelt wurde. An dem bestausgebildeten der mir zur Verfügung stehenden Krystalle (s. Fig. 8), Eine Linie groß, vollkommen spiegelnd, in einer Druse aufgewachsen, maß ich drei Kantenwinkel:

$$o : o' = 136^{\circ} 0' \quad \left. \begin{array}{l} 135^{\circ} 58' \end{array} \right\} 135^{\circ} 59'$$

$$o' : o'' = 135^{\circ} 59' \quad \left. \begin{array}{l} 57' \end{array} \right\} 135^{\circ} 58\frac{1}{2}'$$

$$o'' : o''' = 135^{\circ} 58' \quad \left. \begin{array}{l} 57' \end{array} \right\} 135^{\circ} 57\frac{1}{2}'$$

$$\text{Das Mittel} = 135^{\circ} 58\frac{1}{3}'.$$

Zur Controlle dieser Messungen bestimmte ich vier Kanten zwischen den Flächen der Grundform und den anliegenden Flächen des zweiten quadratischen Prisma's:

$$o' : a' = 112^{\circ} 2' \\ 111^{\circ} 56'$$

$$o'' : a'' = 112^{\circ} 4' \\ 0'$$

$$o'' : a' = 111^{\circ} 57'$$

$$o''' : a''' = 111^{\circ} 59' \\ 58'$$

Das Mittel =  $111^{\circ} 59\frac{1}{3}'$ , fast übereinstimmend mit dem berechneten Werthe =  $112^{\circ} \frac{5}{6}'$ .

Für die übrigen Kantenwinkel des Laacher Mejonits berechnen sich folgende Werthe:

$$o : o'' = 115^{\circ} 58\frac{2}{3}'$$

$$\text{gemessen} = 116 \quad 0'$$

$$o : M = 122 \quad \frac{2}{3}'$$

$$\text{gemessen} = 122 \quad \frac{1}{3}'$$

$$t : o = 157 \quad 59\frac{1}{5}'$$

$$t : a = 113 \quad 50\frac{5}{6}'$$

$$t : t' = 146 \quad 46\frac{2}{3}'$$

$$t : t'' = 132 \quad 18\frac{1}{3}'$$

$$f : a = 153 \quad 26'$$

$$f : f' \text{ über } a = 126 \quad 52\frac{1}{6}'$$

$$f : f'' \text{ über } M = 143 \quad 7\frac{5}{6}'$$

$$f : M = 161^{\circ} 34'$$

$$s : s \text{ (Seitenkante)} = 108 \quad 50\frac{1}{2}'$$

$$s : s' \text{ über } a = 150 \quad 12'$$

$$s : s'' \text{ über } M = 137 \quad 20\frac{1}{2}'$$

$$s : a = 140 \quad 30'$$

$$s : o = 151 \quad 30\frac{5}{6}'$$

$$s : t = 147 \quad 34\frac{2}{3}'$$

$$f : s = 143 \quad 37\frac{1}{3}'$$

$$t : f = 111 \quad 12'$$

$$t : t \text{ (Seitenkante)} = 47 \quad 41\frac{2}{3}'$$

Eine Vergleichung der Messungen des Mejonits vom Vesuv mit den obigen lehrt, daß die Grundform des Laacher Mejonits etwas weniger stumpf ist, als diejenige des vesuvischen. Die Winkel des letzteren kennt man genau, es beträgt der Endkantenwinkel der vesuvischen Grundform nach



Mohs 1) Scacchi 1) Rammelsberg 2) Kokscharow 3)  
 136° 7' 136° 11' 136° 12' 136° 11'

Kokscharow maß den Winkel wiederholt an sechs Krystallen; die Resultate schwanken in den engen Grenzen zwischen 136° 10' und 136° 12'. Betrachten wir die übereinstimmenden Messungen Scacchi's und Kokscharow's als der Natur entsprechend, so ergibt sich, daß die Grundform des von mir gemessenen Laacher Mejonit-Krystalls eine um 0° 123' weniger stumpfe Endkante besitzt. Diese Differenz könnte unwichtig erscheinen, wenn nicht die Vergleichung des Mizzonits derselben ein erhöhtes Interesse gewährte. Wie nämlich aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich, stimmen meine Messungen des Laacher Mejonits genau überein mit denjenigen, welche Kokscharow für den Mizzonit angiebt. Diese Uebereinstimmung wird nun noch vermehrt durch die Beschaffenheit der Gesteinsblöcke, in denen der Mizzonit am Vesuv, der Mejonit am Laacher See sich findet.

Während der vesuvische Mejonit von (mit grünem Glimmer ausgekleideten) Drusen der Kalkstein-Auswürflinge der Somma umschlossen wird, finden sich die Krystalle des Mizzonits in Drusen eines feinkörnigen grauen, wesentlich Sanidin bestehenden Trachyts — darin ausgeschieden Krystalle von Augit und schwarzem Glimmer —, welcher gleichfalls Somma-Auswürflinge bildet. Von dem hier in Rede stehenden Laacher Mejonit besitzt unsere Sammlung nur zwei Stücke, welche, wenngleich sie beide wesentlich aus Sanidin bestehen, dennoch ein zweifaches Vorkommen dieses Mejonits beweisen.

Das eine jener Stücke ist ein körniges Gemenge von vorherrschendem Sanidin, Hornblende, Magneteisen, Titanit, welche Mineralien in zahlreichen kleinen Drusen zum Theil zierlich auskrystallisirt sind. Eine Druse enthält zwei in paralleler Stellung aufgewachsene Mejonite, deren Länge

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, S. 478.

2) Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 434.

3) Materialien z. Min. Rußlands Bd. II, S. 105.

kaum 1, die Breite  $\frac{1}{2}$  Linie beträgt. Die Krystalle, welche die Form der Fig. 8 haben, sind farblos, durchsichtig, mit ebenen, vollkommen spiegelnden Flächen. An einem dieser beiden Krystalle wurden die obigen Messungen ausgeführt.

Das andere Mejonit-Stück besteht gleichfalls hauptsächlich aus Sanidin, wozu brauner Granat in dodekaëdrischen Krystallen (ein in den Laacher Auswürflingen seltenes Mineral) und kleine Augitkörner sich gesellen. In dieser körnigen Masse liegen eingewachsen zahlreiche gröfsere und kleinere (zwischen  $\frac{1}{2}$  und 4 Linien) Mejonit-Krystalle, meist in nahe paralleler Stellung, so dafs ihre Flächen bei gleicher Lage einspiegeln. Diese Krystalle sind in hohem Grade unsymmetrisch ausgebildet; es dehnen sich zuweilen von den Flächen des zweiten quadratischen Prisma's zwei in der Weise aus, dafs man das Prisma für ein rektanguläres halten könnte. Auch die Zuspitzungsflächen sind sehr unsymmetrisch, indem von den Flächen der Grundform bald zwei in der Endecke gegenüberliegende, bald zwei anliegende vor den anderen das Uebergewicht besitzen. Auch die Dioktaëderflächen treten unregelmäfsig auf, doch konnte ich eine wirkliche Hemiëdrie, wie sie Kokscharow an russischen Skapolithen sowohl in Bezug auf das Dioktaëder als auch auf das achtseitige Prisma beobachtet zu haben glaubt, für die mir zur Beobachtung vorliegenden Krystalle nicht bestätigen. Fig. 9 stellt einen dieser flächenreichen eingewachsenen Krystalle dar. Nur an diesen, nicht an jenen aufgewachsenen Krystallen sah ich die Endfläche c.

Sie sind zuweilen an beiden Enden auskrystallisirt und zwar gleichmäfsig. Erwähnenswerth ist, dafs die eingewachsenen Krystalle meist in hohem Grade durch eingemengte Augitkörnchen verunreinigt sind; auch Granat-Krystalle sind zuweilen im Mejonit eingewachsen.

Der krystallisirte Mejonit vom Laacher See schmilzt unter heftigem Aufschäumen zu einem blasigen Glase. Von Chlorwasserstoffsäure scheint derselbe vollkommen zersetzt zu werden. In diesem Verhalten nähert sich unser Laacher Mineral dem vesuvischen Mejonit und entfernt sich vom

Mizzonit, welcher nur wenig schäumt beim Schmelzen, und von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt wird.

Aus diesen Gründen habe ich auch vorgezogen, den Krystallen von Laach den bisherigen Namen Mejonit zu lassen, wengleich dieselben in ihren Winkeln und in der Weise ihres Vorkommens sich dem Mizzonit anreihen. Sollte sich das Mineral etwas häufiger finden, so werde ich die Frage, ob unsere Krystalle zum Mejonit oder zum Mizzonit gehören, zur Entscheidung zu bringen suchen.

Nicht ganz so selten, wie die beschriebenen frischen Mejonit-Krystalle finden sich in Drusen der Laacher Auswürflinge dem quadratischen Systeme angehörige prismatische Krystalle mit sehr stumpfer, vierflächiger Endigung, matten Flächen und verwittertem Ansehen. Die Stücke, welche diese prismatischen Krystalle enthalten, gleichen einander sehr, und bestehen wesentlich aus Sanidin, wozu weißer Sodalith tritt. In den Drusen finden sich mit jenen Prismen Sodalith und grauer Nosean, Magnet Eisen, schwarzer Glimmer. Bei dem mangelnden Glanz der Flächen können diese Prismen nur annähernd durch aufgelegte Gypsblättchen gemessen werden. Auf diese Weise wurde indess die Uebereinstimmung der Form mit derjenigen des Mejonits erkannt. Jene Krystalle zeigen aufser dem ersten und dem zweiten quadratischen Prisma, auch das achtseitige Prisma ( $a : \frac{1}{2}a : \infty c$ ); in der Endigung herrscht meist das erste stumpfe Oktaeder mit unregelmässiger Ausbildung seiner Flächen; hinzutritt das Hauptoktaeder. Vor dem Löthrohr verhalten sich diese zersetzten Krystalle, wie die frischen und wie der vesuvische Mejonit; sie schmelzen ziemlich leicht und unter heftigem Aufschäumen. Diese Mejonite besitzen zwar noch (wie die frischen) die zweifache Spaltbarkeit parallel den Flächen des zweiten quadratischen Prismas, scheinen indess sehr verändert zu seyn; da ihr spec. Gew. nur  $= 2,447$  (bei einer angewandten Menge von nur 0,394 Grs.) bestimmt wurde. Der Glühverlust ergab sich zu 2,03. Die Krystalle sind undurchsichtig, weiß, an der Oberfläche zuweilen bräunlich; sie brausen nicht mit Säure.

In einigen Auswürflingen des Laacher Sees findet sich als wesentlicher Gemengtheil ein Mineral in derben krystallinischen Körnern, welches ich gemäß der nachfolgenden Untersuchung, wiewgleich ohne eine äußere Krystallform beobachtet zu haben, für eine Varietät des Mejonits halten muß. Auf dies eigenthümliche Vorkommen wurde meine Aufmerksamkeit gelenkt durch ein von Hrn. Oberberggrath Websky etiquettirtes Stück unserer Laacher Sammlung, welches wesentlich besteht aus Körnern eines fast wasserhellen Minerals im Gemenge mit Magneteisen, Titanit, Augit, Apatit. Die Etiquette des Hrn. Websky bestimmte das erstere Mineral vermuthungsweise als Nephelin, was allerdings durch den muschligen Bruch und durch den starken Fettglanz gerechtfertigt zu werden schien.

Kleinere Stücke sind wasserhell, größere besitzen einen schwachen milchigen Schimmer. Die Härte fast gleich Quarz. Eine zweifache Spaltbarkeit scheint parallel den Flächen eines quadratischen Prismas zu gehen, doch sehr versteckt. Spec. Gew. 2,769; nach heftigem Glühen = 2,761, also erheblich höher als dasjenige des Nephelins. Das feine Pulver wird von Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, indem sich die Kieselsäure pulverförmig abscheidet. Die qualitative Analyse ergab Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Alkalien, Spuren von Eisenoxyd und Magnesia.

Folgende zwei Analysen lehren die Zusammensetzung:

| Angewandte Menge | 1,556 Gr. | 1,130 Gr.   | Minel  | Oxyg. |
|------------------|-----------|-------------|--------|-------|
| Kieselsäure      | (44,48)   | 45,13       | 45,13  | 24,06 |
| Thonerde         | 29,97     | 29,70       | 29,83  | 13,93 |
| Kalkerde         | 18,83     | 19,12       | 18,98  | 5,42  |
| Magnesia         | 0,13      | nicht best. | 0,13   | 0,05  |
| Kali             | 1,34      | 1,45        | 1,40   | 0,23  |
| Natron           | 2,84      | 2,62        | 2,73   | 0,70  |
| Glühverlust      | 0,41      | nicht best. | 0,41   |       |
|                  |           | 98,56       | 98,61. | 6,40  |

Das Verhältniß der Sauerstoffmengen von

$$R : \text{Al} : \text{Si} = 1,064 : 2,316 : 4$$

$$= 0,92 : 2 : 3,45.$$

Die durch vorstehende Analysen ermittelte Mischung weicht allerdings nicht ganz unbedeutend von derjenigen des vesuvischen Mejonits ab, dessen spec. Gew. 2,735 und dessen wesentlich aus Kalkerde, Thonerde, Kieselsäure gebildete Mischung durch die Zahlen 1 : 2 : 3 beherrscht wird. — Eine fast vollkommene Uebereinstimmung findet indeß statt zwischen unserem derben Laacher Mejonit und dem »Wernerit von Pargas« in Finnland (s. Diese Ann. Bd. XC, S. 101), dessen spec. Gew. 2,654 und dessen Zusammensetzung folgende ist:

Kieselsäure 45,46

Thonerde 30,96

Eisenoxyd Spur

Kalkerde 17,22

Magnesia 0,00

Kali 1,31

Natron 2,29

Wasser 1,29

98,53

Ox : R : Al : Si = 5,73 : 14,46 : 24,24

0,95 : 2,38 : 4

0,80 : 2 : 3,36

#### 10. Chemische Zusammensetzung des Orthits (Bucklaudits)

vom Laacher See.

Im 113. Bande der Ann. S. 281 gab ich die Bestimmung der Krystallform des sogen. Bucklaudits von Laach, und sprach die Hoffnung aus, daß es mir gelingen werde, das für eine chemische Analyse nöthige Material zu sammeln. In jenem Aufsatze deutete ich an, daß der Name Bucklandit für das in Rede stehende Laacher Mineral müßte aufgegeben werden, wenn die Analyse eine Orthit-Mischung und namentlich einen Gehalt an Ceroxydul ergeben würde.

Ein neuer Fund eines schönen Orthitstücks an den Ufern des Laacher Sees vermehrte das mühevoll gesammelte Material endlich in dem Maasse, daß die bisher fehlende chemische Kenntniß des Minerals erlangt werden konnte.

Der in meinem ersten Aufsätze gegebenen Beschreibung zweier Orthitstücke füge ich zunächst diejenige des neu gefundenen hinzu. Es ist ein Sanidin-Gestein; die Orthit-Krystalle sitzen theils in Drusen, theils eingewachsen in der körnigen Grundmasse. Die Drusen haben eine eigenthümliche Gestalt, welche sich nicht selten auch in anderen Laacher Auswürflingen wiederfindet. Gleich cylindrischen Röhren von etwas gewundenem Laufe, zwei bis drei Linien im Durchmesser, durchziehen sie das Gestein. Diese Röhren machen ganz den Eindruck als rührten sie von Gasen (z. B. schwefliger Säure oder Wasserdampf) her, welche sich durch die noch zähe Gesteinsmasse hindurcharbeiteten. Die röhrenförmigen Drusen sind bekleidet mit Sanidin, schwarzem Glimmer, Magneteisen, Sodalith (zum Theil in prismatischen Zwillingen) rosen- bis fleischrothem Zirkon, bläulichgrünem Haüyn, endlich Orthit. Der Orthit ist theils unmittelbar auf der aus Sanidin bestehenden Druse angewachsen, theils ist er mit Glimmer verwachsen, theils sitzt er auf Sodalith und Haüyn. Häufig sitzen kleine Zirkone auf den Orthittafeln. Auch in der Grundmasse des Gesteins sind kleine Orthite eingewachsen, in diesem Falle durch feine Sanidinkörnerchen verunreinigt. Im frischen Gesteinsbruche erkennt man, daß sehr kleine Zirkone in großer Zahl das Gestein durchschwärmen. Hat dasselbe indess nur wenige Stunden am Lichte gelegen, so bemerkt man die Zirkone nicht mehr, da sie nun ihre schön rothe, vielleicht von Eisensäure herrührende, Farbe eingebüßt haben. Es ist kein zweites Beispiel einer so großen Empfindlichkeit für das Licht unter den Mineralien bekannt, wie es diese Laacher Zirkone zeigen.

Die kleinen, sorgsam ausgesuchten Orthit-Krystalle enthalten zuweilen fein eingemengtes Magneteisen. Dasselbe konnte, nachdem die Krystalle fein gepulvert waren, mit dem Magnetstabe ausgezogen und zu 0,15 Proc. des Orthits bestimmt werden. Doch bildet das Magneteisen keine constante Einmischung, da in den Krystallen anderer Handstücke keines gefunden werden konnte. Das spec. Gew. wurde

dreimal und mit Krystallen verschiedener Handstücke ermittelt: 3,980, 3,982, 3,986, im Mittel 3,983 (bei 15° C.)

Der Laacher Orthit ist demnach schwerer, als alle anderen bisher untersuchten Orthite, doch leichter als der Gadolinit von Hitteroen (spec. Gew. 4,35 nach Scheerer). Chlorwasserstoffsäure greift weder kalt noch kochend das Pulver merkbar an, auch concentrirte heiße Schwefelsäure zersetzt es nur unvollständig. In dieser Hinsicht verhält sich also unser Orthit wie der Cerin von der Bastnäsgrube bei Ryddarshyttan in Schweden (spec. Gew. 3,77—3,80), wie der Allanit von Snarum (3,79), die Orthite vom schwarzen Krux bei Schmiedefeld und vom Eriksberg bei Stockholm.

Vor dem Löthrohr leicht und unter heftigem Aufschäumen zu einem schwarzen glänzenden Glase schmelzbar. Kleine Stückchen des Minerals werden von Phosphorsalz äußerst schwer gelöst; auch das feine Pulver löst sich nur schwer unter Ausscheidung von Kieselsäure: in der inneren Flamme zu einem in der Hitze schwach eisengrünen, beim Erkalten ausblassenden, farblosen Glase; in der äußeren Flamme zu einem schnell vorübergehend rothen, beim Erkalten farblosen Glase schmelzbar. In Borax leichter, zu gleich gefärbten Gläsern löslich wie mit Phosphorsalz. Mit Soda zu einer von Mangan grünen Schlacke schmelzbar.

Die Analyse wurde nach Prof. H. Rose's gültigem Rathe in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem das Mineralpulver mit der 4½fachen Menge kohlensauren Kali's geschmolzen, die Kieselsäure abgeschieden, wurde im Filtrat nach Hinzufügung von Schwefelsäure, Abdampfen, Verdünnen durch Wasser auf Zirkonerde geprüft. Doch wurde dieselbe nicht gefunden. Die Lösung fällt mit Ammoniak, der Niederschlag (I) aus Thonerde, Eisenoxyd, Ceroydul bestehend, vom Filtrat (II) Manganoydul, Kalkerde, Magnesia enthaltend, getrennt. Der Niederschlag I wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lö-



sung durch Ammoniak neutralisirt, durch Oxalsäure gefällt. Die Fällung von oxalsaurem Ceroxydul in Schwefelsäure gelöst, durch einen Ueberschuss von saurem schwefelsaurem Kali gefällt; der Niederschlag wieder gelöst in heissem Wasser, und durch Ammoniak das Ceroxydul niedergeschlagen und nach dem Glühen als Ceroxydoxydul gewogen. Die vom schwefelsauren Kali-Ceroxydul abgeschiedene Lösung enthielt nicht eine Spur von Yttererde.

Die oxalsäure Lösung des Eisenoxyds und der Thonerde wurde, nachdem sie mit schwefligsaurem Natron digerirt, mit Kali zur Scheidung des Eisenoxyduls von der Thonerde behandelt. Das Filtrat (II) wurde mit etwas Schwefelammonium versetzt, wodurch unreines Schwefelmangan gefällt wurde. Dasselbe enthielt geringe Mengen von Thon- und Kalkerde, welche sorgfältig geschieden wurden. Aus dem Filtrat vom Schwefelmangan wurde, nachdem das überschüssige Schwefel-Ammonium zerstört, die Kalkerde und die Magnesia bestimmt. Die Oxydationsstufe des Eisens konnte bei dieser einzigen Analyse nicht bestimmt werden.

Es ist hier noch zu bemerken, dass die abgeschiedene Kieselsäure, obgleich das Abdampfen der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure nur im Wasserbade und nicht bis zu gänzlicher Trockenheit erfolgte, nicht rein war, sondern eine bedeutende Menge von Ceroxyd und eine kleine Menge von Eisenoxyd enthielt<sup>1)</sup>. Der Grund dieser unvollkommenen Scheidung beruhte vielleicht darin, dass die zur Aufschliessung angewandte Menge von kohlensaurem Kali noch zu gering war, und etwa um ein Drittel mehr hätte betragen müssen. Die Untersuchung der unreinen Kieselsäure führte auf meine Bitte Dr. Finkener im Laboratorium des Prof. H. Rose in folgender Weise aus: die Kieselsäure wurde mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, die abgeschiedene, noch röthliche Kie-

1) Auch Scheerer beobachtete bei der Zerlegung des Allanits von Snarum (Pogg. Ann. Bd. 51, S. 475, eine ähnliche, schwer zu entfernende Verunreinigung der Kieselsäure durch Ceroxydul.

selsäure mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, bis das Zurückbleibende rein weiß war. Aus der von der Kieselsäure abgeschiedenen Lösung wurde das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, der weiße Niederschlag durch Glühen in Ceroxydoxydul verwandelt und gewogen. Das Eisen wurde aus der oxalsauren Ammoniak enthaltenden Lösung durch Schwefel-Ammonium niedergeschlagen. — Auch folgende Thatsache glaube ich noch erwähnen zu müssen: Als bei der Haupt-Analyse das Ceroxydul durch Oxalsäure gefällt wurde als ein weißer schwerer Niederschlag, so war unmittelbar nach der Fällung die darüber stehende Lösung schwärzlich getrübt, welche Trübung sich aber bald als ein schwarzer Niederschlag, dessen Menge indess nur sehr gering war, auf jenen weissen des oxalsauren Ceroxyduls legte. Auch diese schwarze Substanz löste sich in Schwefelsäure und folgte überhaupt dem Cer, von dem sie nicht getrennt wurde. Sollte durch einen glücklichen Fund es möglich werden, eine größere Menge des Laacher Orthits zur Analyse zu erhalten, so wird es von großem Interesse seyn, jenen schwarzen Theil des oxalsauren Niederschlags zu erforschen. Als Resultat der Analyse ergab sich folgende Mischung:

| Angewandte Menge | 1,735 Gr. | Oxyg. |         |
|------------------|-----------|-------|---------|
| Kieselsäure      | 31,83     | 16,97 |         |
| Thonerde         | 13,66     | 6,38  |         |
| Eisenoxydul      | 17,95     | 3,99  | } 11,52 |
| Manganoxydul     | 0,40      | 0,09  |         |
| Ceroxydul        | 20,89     | 3,09  |         |
| Kalkerde         | 11,46     | 3,27  |         |
| Magnesia         | 2,70      | 1,08  |         |
|                  | 98,89     |       |         |

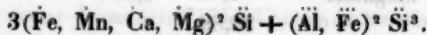
Schon oben wurde bemerkt, daß bei vorstehender Analyse auf die Ermittlung der Oxydationsstufen des Eisens verzichtet werden mußte. Erwägt man den Verlust, welchen die Analyse ergibt, sowie das Sauerstoffverhältniß der einatomigen Basen und der Thonerde, endlich die Resultate der früheren Orthit-Analysen, so kann es nicht

zweifelhaft bleiben, daß außer Eisenoxydul auch Eisenoxyd vorhanden ist. Rammelsberg zieht in der Mineralchemie aus den zahlreichen Orthit-Analysen den Schluß, daß diese Mineralgattung ein Singulosilicat darstelle, worin das Sauerstoffverhältniß wie im Granat  $= 1:1:2$  ist. Wenn wir dieser Ansicht zufolge die obige Analyse berechnen, und neben Eisenoxydul soviel Eisenoxyd annehmen, daß die Sauerstoffmengen der Basen R und derjenigen R gleich werden, so erhalten wir als wahrscheinlichste Mischung des Laacher Orthits folgende:

|              |       | Oxyg. |        |
|--------------|-------|-------|--------|
| Kieselsäure  | 31,83 | 16,97 |        |
| Thonerde     | 13,66 | 6,38  | } 9,46 |
| Eisenoxyd    | 10,28 | 3,08  |        |
| Eisenoxydul  | 8,69  | 1,93  | } 9,46 |
| Manganoxydul | 0,40  | 0,09  |        |
| Ceroxydul    | 20,89 | 3,09  |        |
| Kalkerde     | 11,46 | 3,27  | } 1,08 |
| Magnesia     | 2,70  | 1,08  |        |
|              | 99,91 |       |        |

Das Sauerstoffverhältniß  $\text{S}:\text{R}:\text{Si} = 1:1:1,794$ .

Wenngleich die Analyse etwas zu wenig Kieselsäure ergab, um der Proportion  $1:1:2$  zu genügen, so kommt das Resultat jenem Verhältniß doch nahe genug, um die von Rammelsberg für die Orthit-Mischung im Allgemeinen angenommene Sauerstoff-Proportion für den Laacher Orthit zu bestätigen. Die Formel desselben ist, wenn wir gleiche Sättigungsstufen in beiden Gliedern der Mischung annehmen, folgende:



Wie ich in einer früheren Mittheilung zeigte, daß das Bucklandit genannte Mineral vom Laacher See die Krystallform des Orthits habe, so ist die Identität beider jetzt durch die chemische Analyse nachgewiesen. Schliesslich verdient hervorgehoben zu werden, daß durch die obige Analyse zum ersten Male in einem neueren, vulkanischen Gesteine

eine Cer-haltige Verbindung aufgefunden wurde. Alle andern Fundstätten der Cer-Mineralien berechtigten Scheerer in seiner wichtigen und umfassenden »Untersuchung des Allanit, Orthit, Cerin und Gadolinit« (Pogg. Ann. Bd. 51, S. 407 und 465) zu dem Ausspruche, »dafs diese Mineralkörper nur Erzeugnisse der früheren, vielleicht nur der frühesten Bildungsperiode unserer Erde sind. Sie gehören gleichsam zu den Erstgeborenen unter den Mineralien, wie dies überhaupt mit allen Mineralkörpern der Fall ist, welche Cer, Lanthan, Yttererde, Beryllerde, Thonerde enthalten.« So wird unser Laacher Vorkommen gewifs das Interesse aller Forscher erwecken, welche die geologische Bildungszeit der Mineralien zum Gegenstand ihres Studiums machen.

#### IV. Ueber Erzeugung von Wärme und Licht durch Meteoriten; von Reinhold Frhr. von Reichenbach.

XXII. 1)

Wenn ein Meteorit mit sogenannter planetarischer Geschwindigkeit in die Erdatmosphäre eindringt, findet er in letzterer einen mächtigen Widerstand, welcher diese grofse Geschwindigkeit in wenigen Sekunden zu vernichten vermag, so dafs ein Meteorstein mit verhältnismäfsig sehr geringer Schnelligkeit auf dem Erdboden selbst anlangt. Wie stark dieser Widerstand sey, davon kann man sich eine schwache Vorstellung machen, wenn man erfährt, dafs z. B. eine eiserne Kugel von 1 Fufs Durchmesser, welche mit einer Geschwindigkeit von 100000 Metern (gegen 13 deut-

1) Der gegenwärtige Aufsatz, von meinem Sohne verfaßt, wird, seiner nahen Beziehungen zu meinen übrigen Arbeiten über Meteoriten halber, ihnen hier angereicht.

Karl v. R.

sche Meilen) unmittelbar auf eine Luftschicht von solcher Dichtigkeit trifft, wie selbe an der Erdoberfläche stattfindet, schon nach Verlauf von 10 Sekunden nur noch eine Geschwindigkeit von 370 Metern besitzen, demnach in so ungemein kurzer Zeit davon 99,6 Proc. verloren haben würde.

Ein Widerstand in solcher Stärke muß nothwendig mit einer höchst beträchtlichen Compression der im Wege liegenden Luftsäule selbst verbunden seyn, und ebenso weiß man längst, daß jede starke und rasche Luftcompression eine bedeutende Entwicklung von Wärme und auch von Licht stets zur Folge hat. Experimentelle Belege liefern hierfür einerseits das bekannte Mallet'sche Feuerzeug, in welchem durch einen kräftigen Kolbenstoß kalter Feuer schwamm entzündet wird, anderseits die Lichterscheinung, welche man bei Entladung einer Windbüchse im Dunkeln wahrzunehmen pflegt.

Es dürfte nun von einigem theoretischen Interesse seyn, genauer zu prüfen, ob und in welchem Grade diese bestimmten Thatsachen geeignet sind, die mächtigen Feuer-Erscheinungen zu erklären, von welchen die Meteoriten-Fälle ohne Ausnahme begleitet sind, oder ob jene Phänomene der Mitwirkung anderer noch unbekannter Ursachen zugeschrieben werden müssen.

Jede Verdichtung, welche eine atmosphärische Luftschicht durch das plötzliche Eindringen eines Meteoriten erfährt, muß in bestimmtem Verhältnisse stehen zu der mechanischen Wirkungsgröße, welche der Meteorit vermöge seiner relativen Bewegung besitzt, nämlich zu der lebendigen Kraft, welche er aus dem Weltraume mitbringt.

Bezeichnen wir also mit  $M$  die Masse oder das Gewicht des Meteoriten an der Erde, mit  $V$  seine relative kosmische Geschwindigkeit beim Eintritt in die Atmosphäre und mit  $g$  die Beschleunigung der Schwere in der Nähe der Erdoberfläche, so ist

$$M \cdot \frac{V^2}{2g}$$

diese seine lebendige Kraft, welche nun durch den Widerstand der Luft mehr oder weniger vernichtet werden wird.

Besitzt derselbe Meteorit nach seinem Laufe durch einen gewissen Theil der Atmosphäre noch die kleinere Geschwindigkeit  $v$ , so hat er offenbar in diesem Augenblicke auch noch die kleinere lebendige Kraft

$$M \cdot \frac{v^2}{2g}$$

inne, mit welcher er sich im Raume weiter bewegen mag. Sein wirklicher Verlust an lebendiger Kraft, in Folge des Widerstandes der Atmosphäre, ist sonach bis zu dem nämlichen Momente

$$M \frac{V^2}{2g} - M \frac{v^2}{2g} = \frac{M(V^2 - v^2)}{2g} = W$$

welche Wirkungsgröſſe  $W$  ausschliesslich zur Compression der im Wege liegenden Luftsäule aufgewendet worden seyn wird.

Die umfassenden Untersuchungen neuerer Physiker haben, im weiteren Verfolg der Arbeiten von Rumford, als Thatsache festgestellt, dass mit jeder mechanischen Kraftäusserung eine gewisse Wärme-Entwicklung verbunden sey, möge diese Kraft sich durch Ueberwindung von was immer für materiellen Widerständen, wie Reibung oder Zusammendrückung äussern, und das Hauptergebniss ihrer wichtigen Forschungen war, dass einer gleichen Wirkungsgröſſe oder mechanischen Arbeit in allen beobachteten Fällen auch eine gleich groſſe Wärme-Erregung gegenüberstand. Der Begriff, unter welchem man diese Erfahrungs-Resultate zusammengefasst hat, heisst bekanntlich das »mechanische Aequivalent der Wärme«, und man hat auf dem bisherigen Wege des Experiments ermittelt, dass je Eine Wärme-Einheit oder Calorie einer Wirkungsgröſſe von 424 Metern Kilogr. entspreche, oder umgekehrt, dass immer eine Arbeit von 424 MK. aufgewendet werden müsse, um je Eine Calorie zu erzeugen.

Bezeichnet man nun überhaupt mit  $k$  diese Wirkung Einer Calorié, so wird nach dem Vorigen der Ausdruck

$$\frac{W}{k} = \frac{M (V^2 - v^2)}{2g} = w$$

die Anzahl von Wärme-Einheiten darstellen, welche der verlorenen lebendigen Kraft unseres Meteoriten entspricht, nämlich die Wärmemenge, welche durch den Widerstand der atmosphärischen Luft gegen seine Bewegungsrichtung erzeugt worden seyn muß.

Nehmen wir beispielshalber an, ein gegebener Meteorit habe bei seinem Durchgang durch einen gewissen Abschnitt der oberen Atmosphäre nur 0,01 seiner planetarischen Geschwindigkeit  $V$  verloren, so daß ihm noch eine Endgeschwindigkeit  $v = 0,99 V$  verblieb, womit er im Raume weiter zog. Man erhält sonach für dessen Wärme-Erzeugung auf diesem innerhalb der Atmosphäre zurückgelegten Wege den Betrag von

$$w = \frac{M}{k} \cdot \frac{V^2}{2g} \cdot \frac{(100^2 - 99^2)}{100^2} = 0,02 \frac{M}{k} \cdot \frac{V^2}{2g} \text{ Calorien,}$$

d. h. es sind in diesem Falle erst 2 Proc. jener Wärme-Menge entwickelt worden, welche durch die totale Vernichtung der lebendigen Kraft des Meteoriten erzeugt worden seyn würden.

Um indessen die im Eingange aufgestellte Frage bezüglich der meteorischen Feuer-Erscheinungen und ihres Zusammenhangs mit dem Luftwiderstande befriedigend zu erledigen, genügt die Kenntniß der in jedem einzelnen Falle erzeugten *Quantität* von Wärme allein nicht; es handelt sich vielmehr besonders darum, auch deren *Intensität*, d. h. die mit dem Phänomen verbundene Temperatur-Erhöhung, dem Grade nach zu erfahren.

Wenn durch irgend welche mechanische Arbeit, Wärme erregt wird, so muß diese erregte Wärme zunächst von den bei derselben Arbeit betheiligten materiellen Massen aufgenommen, d. h. deren Temperatur muß gleichzeitig erhöht werden. Diese Massen sind aber im vorliegenden Falle, einerseits der Meteorit selbst, andererseits die von ihm comprimirt und verdrängte Luftsäule. Auf diese beiden Massen also wird die gesammte erzeugte Wärme-Menge zu-



nächst sich vertheilen oder übergehen müssen, bevor sie sich weiter manifestiren kann.

Heißt nun  $s$  die spec. Wärme der Meteoriten-Masse  $M$ , und  $T$  Grad die Temperatur, auf welche sie sich erhitzt, so ist  $sMT$  die Anzahl der hierzu verbrauchten Calorien. Ist ebenso  $s_1$  die spec. Wärme jener Luftsäule, durch deren Compression dieselbe Hitze von  $T$  Grad entsteht, und welche das Gewicht  $L$  haben mag, so wird  $s_1LT$  die gleichzeitig von dieser Luftmasse aufgenommene Menge von Calorien anzeigen.

Da nun nach obigem die Mengen einerseits der durch die Widerstands-Arbeit erzeugten, und anderseits der durch die mitwirkenden Massen aufgenommenen Wärme-Einheiten einander gleich gedacht werden müssen, in sofern vorläufig von jedem anderen Verluste abgesehen wird, so hat man zu setzen

$$\frac{M}{k} \cdot \frac{(V^2 - v^2)}{2g} = sMT + s_1LT$$

eine Gleichung, aus welcher sich die gesuchte bei der Endgeschwindigkeit  $v$  des Meteoriten vorhandene gemeinschaftliche Temperatur

$$T = \frac{M(V^2 - v^2)}{2gk(Ms + Ls_1)} \text{ Grad C.}$$

ergibt.

Es wird noch möglich seyn, das Gewicht der verdrängten Luftsäule  $L$  annähernd zu bestimmen, um  $L$  ganz aus diesem Ausdrücke für  $T$  zu entfernen. Ist nämlich  $a$  der Weg, welchen der Meteorit innerhalb der Atmosphäre bereits durchlaufen hat und  $\lambda_1$  die mittlere Dichtigkeit der Luft in diesem Raume, endlich  $f$  der größte Querschnitt des Meteoriten, so wird  $L = af\lambda_1$  seyn. Für den Weg  $a$ , welchen eine Masse  $M$  vom Querschnitt  $f$  innerhalb einer Atmosphäre von mittlerer Dichtigkeit  $\lambda_1$  zurückgelegt, hat man aber bekanntlich auch den Werth

$$a = \frac{2M}{\varphi f \lambda_1} \log. \text{nat.} \frac{V}{v},$$

worin  $\varphi$  den Coëfficienten bedeuten mag, mit welchem der

Querschnitt  $f$  zu multipliciren ist, um den Widerstand auf irgend eine krumme Oberfläche zu reduciren. Hieraus folgt sofort

$$L = \frac{2M}{\varphi} \log. \text{nat.} \frac{V}{v}$$

und endlich wieder

$$T = \frac{V^2 - v^2}{2gk \left( s + \frac{2s_1}{\varphi} \log. \text{nat.} \frac{V}{v} \right)} \text{ Grad C.,}$$

ein Ausdruck, in welchem die erreichte Temperatur unabhängig erscheint von der Masse des Meteoriten, aber wesentlich bedingt durch den Verlust an seiner planetarischen Geschwindigkeit.

Gehen wir sogleich wieder zu einem concreten Falle über, und setzen die kosmische Anfangs-Geschwindigkeit, womit ein gegebener Meteorit in die Erdatmosphäre eintritt, oder  $V = 80000$  Meter, beiläufig gleich 10 Meilen in der Sekunde, eine relative Geschwindigkeit, welche sehr nahe der äußersten kommt, die aus Gründen der allgemeinen Gravitation irgend ein Meteorit in der Nähe der Erde überhaupt erreichen kann. Die Endgeschwindigkeit desselben nach einer gewissen kurzen Zeit sey abermals  $v = 0,99 V = 79200$  Meter. Auch wollen wir annehmen, dieser Meteorit sey ein Stein, also seine spec. Wärme  $s = 0,20$  ungefähr, während die spec. Wärme der comprimirtcn Luft in diesem Falle oder  $s_1 = 0,1686$  zu setzen seyn wird, weil dieselbe nicht Zeit hat, sich wieder auszudehnen und ihr ursprüngliches Volum in dem Grade wieder herzustellen, als sie erhitzt wird. Endlich wäre für einen kugelförmigen Meteoriten der Coëfficient  $\varphi = \frac{2}{3}$  zu nehmen. Unter diesen Voraussetzungen, und da noch  $g = 9,809$  Meter ist, erhalten wir die fragliche meteorische Temperatur

$$T = \frac{80000^2 - 79200^2}{2 \cdot 9,809 \cdot 424 \cdot \left( 0,20 + 3 \cdot 0,1686 \log. \text{nat.} \frac{800}{892} \right)}$$

Dieses also wäre die gemeinschaftliche Temperatur, welche unter den angenommenen Verhältnissen Meteorit nebst

zugehöriger Luftmasse am Ende einer Bewegung, deren Anfangsgeschwindigkeit nur erst den hundertsten Theil verloren hätte, besitzen müßten, wenn einestheils nicht schon während dieser Bewegung des Meteors sehr bedeutende Wärme-Verluste durch Ausstrahlung erfolgten.

Diese beiden alterirenden Ursachen wirken aber gleichzeitig in entgegengesetztem Sinne, indem die erste bei der kurzen Dauer des ganzen Phänomens eine starke Anhäufung der erzeugten Wärme auf der äußern Oberfläche des Meteoriten zur Folge hat, dort also eine beträchtliche Steigerung der Temperatur bedingt, während anderseits eine um so mächtigere Ausstrahlung von Wärme sammt Licht durch die ganze Bewegungszeit stattfinden muß.

Das eben erhaltene Zahlen-Ergebnis kann insofern nur dazu dienen, den unzweifelhaften und unbestreitbaren Nachweis zu liefern, daß die bei Meteoriten-Fällen allgemein beobachteten Wärme- und Lichterscheinungen in dem Widerstande der atmosphärischen Luft allein schon ihre völlig ausreichende Erklärung finden, welche selbst dann genügt, wenn das Meteor auch in den obersten Schichten der Atmosphäre auftritt und ohne allen Steinfall vorüber zieht.

Es läßt sich noch untersuchen, ob und wann ein Maximum dieser Wärme- und Lichteffecte eintrete. Wenn man nämlich den oben gefundenen Ausdruck für  $T$  nach  $v$  differenzirt, so giebt die Gleichung

$$\frac{1}{3} \left( \frac{1}{s_1} + \frac{2}{\varphi} \log. \text{nat. } V \right) + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{V^2}{v^2} - \log. \text{nat. } v = 0$$

denjenigen Werth der Endgeschwindigkeit  $v$ , welcher die Temperatur am größten macht. Da diese Gleichung nicht direct nach  $v$  gelöst werden kann, so findet man auf dem Versuchswege, daß die Temperatur des Meteors am höchsten stehen wird, nachdem seine Geschwindigkeit fast auf die Hälfte ihres Betrags vor dem Eintritt in die Atmosphäre herabgesunken ist. Auch zeigt sich, daß diese Temperatur im Anfange sehr rasch steigt und gegen das Ende der atmosphärischen Laufbahn, kurz vor dem Herabstürzen des

Steins, etwa auf den vierten Theil der erreichten größten Höhe wieder gefallen ist.

Bei der bisherigen Erörterung des Problems über Erzeugung von Wärme und Licht durch Meteoriten ist, wie bereits bemerkt wurde, von der bestimmten Voraussetzung ausgegangen worden, daß während der Bewegung in der Atmosphäre selbst keinerlei Verlust durch Wärmestrahlung stattfindet. Wir gelangten so zu Temperaturgraden für das Phänomen, welche nur als eine *obere Gränze* zu betrachten sind, die jedoch in der Wirklichkeit nie ganz erreicht werden kann, weil eben die genannte Bedingung nicht vollkommen erfüllt wird. Um der wahren meteorischen Temperatur noch näher zu kommen, erscheint es sonach zweckmäßig, auch einen zweiten und entgegengesetzten Weg der Untersuchung einzuschlagen, der geeignet ist, auf eine *untere Gränze* zu führen, auf jene, unter welche die mit einem Meteor in der Atmosphäre auftretende Temperatur in keinem Falle herabsinken kann.

Geht man nämlich von der andern umgekehrten Voraussetzung aus, daß die durch rasche Compression der Luftmassen entstehende Wärme in Folge der höchst lebhaften Ausstrahlung fortwährend ebenso schnell wieder verloren gehe, als sie stets von Neuem erzeugt wird, daß also eine merkliche Anhäufung dieser momentan erregten Wärmemenge im Fortgange der Meteorbewegung nicht stattfindet, dieselbe vielmehr unverändert oder stationär bleibe, so kann zur Bestimmung der hervorgebrachten Temperatur auch die bekanntlich von Poisson aufgestellte Hauptgleichung

$$t = (273 + t_0) \left( \frac{d_1}{d_0} \right)^{\mu - 1} - 273$$

benutzt werden, worin  $\mu$  das Verhältniß der spec. Wärme des betreffenden Gases bei constantem Volumen, ferner  $t_0$  die Temperatur desselben Gases von der Dichtigkeit  $d_0$  bedeutet, welche rasch auf die Dichtigkeit  $d_1$  gebracht wer-

den soll. Da ebenfalls nach Poisson die weitere Beziehung

besteht, wenn  $P_1$  und  $P_0$  die den Dichtigkeiten  $d_1$ ,  $d_0$  des Gases gleichzeitig entsprechenden Pressungen bezeichnen, so nimmt obiger Ausdruck für  $t$  auch die nachstehende Form an:

$$t = (273 + t_0) \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 273.$$

Bewegt sich nun irgend ein fester Körper mit einer Geschwindigkeit  $v$  in einer Luftschicht von der Dichtigkeit  $\lambda_0$ , so erfährt er auf jeder Flächeneinheit seines Querschnitts die dem Widerstand dieser Luft ausgesetzt ist, eine Pressung

$$P_1 = \lambda_0 \frac{v^2}{2g}.$$

Im Zustande der Ruhe des Körpers wäre dagegen in derselben Luftschicht die atmosphärische Pressung auf dieselbe Flächeneinheit, nach dem Mariotte'schen Gesetz, oder

$$P_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda} \mathfrak{A},$$

wenn  $\mathfrak{A}$  den atmosphärischen Druck und  $\lambda$  die Dichtigkeit der Atmosphäre zunächst dem Erdboden bezeichnet.

Man hat folglich für das Verhältniß der beiden Pressungen in derselben Luftmasse *vor* und *während* der Bewegung des Meteoriten die Gleichung

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{\lambda v^2}{2g \mathfrak{A}},$$

deren zweites Glied im letzten Ausdruck für  $t$  substituirt endlich

$$t = (273 + t_0) \left( \frac{\lambda v^2}{2g \mathfrak{A}} \right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 273$$

als diejenige Temperatur giebt, welche durch einen mit der

Geschwindigkeit  $v$  bewegten Meteoriten in der comprimierten Luftmasse momentan erzeugt wird.

Noch etwas genauer läßt sich der Werth von  $t$  ausdrücken, wenn auch auf den Unterschied Rücksicht genommen wird, welcher zwischen der Temperatur der Luft am Erdboden und jener  $t_0$  in der Höhe der Meteors stattfindet. Ist nämlich  $t_1$  diese Temperatur der untersten Luftschicht, welche die Dichtigkeit  $\lambda$  besitzt, so muß die Dichtigkeit  $\lambda_0$  der obern Luft zuvor auf die gleiche Temperatur  $t_1$  reducirt werden, ehe das Mariotte'sche Gesetz in Anwendung kommen kann. Diefs geschieht, indem  $\lambda_0$  mit der Zahl  $\epsilon = 1 + \alpha (t_1 - t_0)$  dividirt wird, worin  $\alpha = 0,00366$  ist. Man erhält dann

$$P_0 = \frac{\lambda_0}{\epsilon \lambda} \mathfrak{A}$$

und endlich wieder die meteorische Temperatur

$$t = (273 + t_0) \left( \frac{\epsilon \lambda v^2}{2g \mathfrak{A}} \right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 273.$$

Für  $t_1 = 0$  hat man die mittlere Dichtigkeit der Luft am Erdboden oder  $\lambda = 1,2932$  Kilogrm. und den Luftdruck  $\mathfrak{A} = 10330$  Kilogrm.; ferner  $g = 9,809$  Meter und  $\frac{\mu-1}{\mu} = 0,291$ ; daher, wenn auch die Meteor-Geschwindigkeit  $v$  in Metern gegeben ist

$$t = (273 + t_0) \left[ \frac{1,2932 (1 - 0,00366 t_0) v^2}{202654} \right]^{0,291} - 273 \text{ Grad.}$$

Dieser Ausdruck läßt erkennen, daß die momentan erzeugte meteorische Temperatur fast allein von der kosmischen Geschwindigkeit  $v$  abhängt und ganz unabhängig erscheint von der veränderlichen Dichtigkeit  $\lambda_0$  der obern Luft, so daß es fast gleichgültig wird, ob sich der Meteorit in einer höheren oder niedrigeren Luftschicht fortbewege. Einen geringen Unterschied bedingt hierbei nur die Anfangs-Temperatur  $t_0$ , welche um so tiefer stehen wird, je mehr die obere Luftschicht verdünnt ist.

Dieses sonderbare Ergebniss hat jedoch seinen letzten

Grund offenbar nur in der Eigenschaft der Quotienten  $\frac{d_1}{d_0}$  und  $\frac{P_1}{P_0}$ , ihren Werth unverändert zu bewahren, wenn ihre beiden Glieder mit was immer für gleichen Zahlen multiplicirt werden. Es kommt einzig darauf an, in welchem Verhältnisse ein gewisses Luftvolum verdichtet werde, nicht aber welchen Dichtigkeitszustand es ursprünglich gehabt habe, damit eine bestimmte Temperatur-Erhöhung momentan darin hervorgebracht werde.

Aus diesem eigenthümlichen Verhalten folgt nun, daß selbst in den größten Höhen über der Erdoberfläche, an den äußersten Gränzen ihrer Lufthülle, noch immer sehr glänzende Meteorerscheinungen stattfinden können, indem auch die verdünnteste Luft der Erzeugung von höchst intensiver Wärme nicht im Wege ist, sofern nur die Meteoriten mit planetarischer Geschwindigkeit auftreten. Deren häufiges Vorkommen in den höchsten Regionen der Atmosphäre, in Gestalt von Sternschnuppen, darf somit weniger befremden.

Es möge schließlicb wieder ein Beispiel in Zahlen nach der letzten Formel berechnet, angeführt werden. Wäre die relative Geschwindigkeit  $v$  eines Meteors gleich 10 Meilen und nimmt man in den obern Lufträumen eine Kälte  $t_0$  gleich  $-23^\circ$  C. an, so ergiebt sich die gesuchte meteorische Temperatur  $t$  gleich  $5178$  Grad C. Dieser Hitzegrad; welcher für den gegebenen Fall nur das *Minimum* darstellt, würde immerhin genügen, um bei kürzester Andauer die höchste Weißgluth zu bewirken, und selbst Schmiedeeisen nicht allein in Fluß zu bringen, sondern theilweise zu vergasen. Aber die wahren Temperaturen müssen noch höher stehen, weil ein Meteorit die von seiner Oberfläche aufgenommene Wärme niemals so schnell wieder abgeben kann, als sie immer von neuem erzeugt wird.

Uebrigens darf nie ganz vergessen werden, daß diese Methode, Temperaturen zu berechnen, die allgemeine und unbedingte Gültigkeit des Poisson'schen Gesetzes voraussetzt. Dieses Gesetz stützt sich aber ebenfalls seinerseits



auf das mechanische Wärmeäquivalent, das heisst, auf die Zuverlässigkeit und Unveränderlichkeit der Zahl  $K = 424$ . Sollte diese Zahl  $K$  später irgend einmal eine Aenderung erleiden, so ändert sich mit ihr auch der Werth des Exponenten  $\mu$  in der Poisson'schen Gleichung und damit der Betrag der berechneten Temperaturen selbst. Es sind aber Gründe vorhanden, welche vorläufig vermuthen lassen, dass das Poisson'sche Gesetz nur für geringe Dichtigkeits-Aenderungen ganz genau gelte, für starke Aenderungen dagegen etwas zu grosse Temperatur-Differenzen angebe.

An die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchung lässt sich hier noch die Frage knüpfen, ob eine so gewaltige Hitze- und Lichtentwicklung, wie sie demzufolge mit Meteoriten auftreten muss, nicht in irgend einer Weise dazu beitragen werde, jedes Feuermeteor an sich selbst *viel grösser* erscheinen zu lassen, als es in Wirklichkeit ist. Wenigstens macht der Umstand, dass die niedergefallenen Stein- oder Eisenmassen deren scheinbaren Grössen niemals entsprochen haben, eine optische Täuschung nicht unwahrscheinlich. In jedem Falle muss die ausserordentliche Hitze in Verbindung mit dem starken Drucke eine theilweise Zerstreuung und selbst Verflüchtigung geschmolzener Stoffe von der Oberfläche weg veranlassen, deren heftiges Erglühen oder auch wirkliches Brennen dann auf eine gewisse Distanz vom Kern des Meteors, dem eigentlichen Meteoriten aus sichtbar zu werden vermag.

Was endlich das Zerspringen der Feuermeteore betrifft, von welchem die wirklichen Steinfälle in der Regel begleitet sind, so lässt sich dieser Vorgang entschieden auf dasselbe Verhältniss zurückführen, welches auch allein den Hitze- und Lichtphänomenen zu Grunde liegt, nämlich auf den Widerstand der atmosphärischen Luft, ohne dass es nöthig wäre, irgend welche innerliche Wirkungen oder explodirende Kräfte mit ins Spiel zu bringen. Denn nehmen wir einfach eine Kugelform für den Meteoriten an, dessen grösster Kreis oder Querschnitt  $f$  sey, während wieder  $\lambda_0$

die Dichtigkeit oder das Gewicht der Cubikeinheit Luft in beliebiger Höhe bedeute, so ist der Druck, welcher auf dem, mit einer Geschwindigkeit  $v$  durch diese Luftschicht sich bewegendem Meteoriten momentan lastet, bekanntlich

$$P = \frac{2}{3} \lambda_0 \int \frac{v^2}{2g} = \frac{1}{3} \lambda_0 \int \frac{v^2}{g}.$$

Setzt man nun die Dichtigkeit  $\lambda_0$  der obern Luft für einen besondern Fall gleich  $\frac{1}{1000}$  von jener an der Erdoberfläche, wie sie in einer Höhe von etwa 7 Meilen wirklich beschaffen ist und bewegt sich in dieser Schicht ein Meteorit mit der relativen Geschwindigkeit von 10 Meilen in der Sekunde, so ergiebt sich auf jeden Quadratzoll seines Querschnitts ein Druck von beiläufig  $3\frac{1}{2}$  Centner. Diesem kann er noch leicht widerstehen. Nimmt man dagegen für einen andern Meteoriten eine planetarische Geschwindigkeit von nur 5 Meilen, dagegen eine Luftdichtigkeit gleich  $\frac{1}{10}$  jener am Erdboden an, wie solche in einer Höhe von 2,4 Meilen besteht, so findet sich der Luftdruck gegen den Meteoriten gleich 77 Centner auf jeden Quadratzoll seines Querschnitts und es läßt sich unschwer ernessen, ob die rückwirkende Festigkeit der Meteoriten-Masse einer solchen Last noch gewachsen wäre. Nach den bekannten Erfahrung-Coëfficienten für dieses Verhältniß würde weiches Schmiedeeisen zwar auch diesen gewaltigen Druck noch immer wohl aushalten, jede Steinmasse dagegen bereits auf dem Punkte seyn, in Trümmer zu bersten. Es läßt sich hieraus schließeln, daß ein steiniger Meteorit in einer Höhe von 1 bis 2 Meilen in der Atmosphäre in der Regel zerplatzen wird, während ein reines Meteoreisen meist noch als Ganzes zur Erde gelangen kann, ein Erfolg, wie er auch mit allen bisherigen Beobachtungen ziemlich übereinstimmt.

Im August 1862.

## V. Ueber die mikroskopische Structur der Gesteine; von Ferdinand Zirkel.

(Die Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien werden demnächst eine Abhandlung von mir »Mikroskopische Gesteinsstudien« mit 50 Abbildungen bringen, aus der ich nachstehend einige Resultate auszugsweise mittheile).

Anknüpfend an die wichtigen Beobachtungen meines hochverehrten Freundes Henry Clifton Sorby über die Structur der Krystalle, dieselben bestätigend und erweiternd, habe ich mittelst selbstverfertigter, durchsichtig oder durchscheinend geschliffener Plättchen unter dem Mikroskop die Zusammensetzung und Structur einer grossen Anzahl von Gesteinen zu erforschen versucht. Vorwiegend wurden solche Gesteine ausgewählt, an denen ich Beobachtungen von allgemeinerer Geltung anstellen und durch deren Untersuchung ich dunklere Gebiete der Petrographie aufklären zu können hoffen durfte. Das benutzte Mikroskop befindet sich im Besitz des k. k. Hofmineralienkabinetts in Wien und giebt bei einer Linearvergrößerung von 2000 noch ein vollständig helles Gesichtsfeld.

Was zunächst die Granite anbelangt, so zeigt in ihnen der Quarz, der Angelpunkt jeglicher Theorie über die Entstehungsweise dieser Gesteine, unter dem Mikroskop ein eigenthümliches Ansehen. Dafs Quarzkrystalle Höhlungen umschliessen, welche eine Flüssigkeit enthalten, war längst bekannt, stets hielt man dies aber für eine seltene und nur zufällig vorkommende Erscheinung. Erst Sorby wies nach, dafs sie auch in den Quarzen der von ihm untersuchten cornischen Granite vorkommen und zwar von mikroskopischer Kleinheit in ungeheurer Menge. Die Quarze zahlreicher Granite von verschiedenen Punkten der Erde, welche ich angeschliffen habe, lieferten ganz dasselbe Ergebniss, so dafs an der Richtigkeit und Allgemeinheit jener Beobachtung kein Zweifel mehr obwalten kann. Diese mikroskopisch kleinen,

eine Flüssigkeit enthaltenden Höhlungen, Wasserporen genannt, weil ihr Inhalt meist eine wässerige Solution ist, sind ganz analog denjenigen, welche Sorby in den künstlich aus einer Lösung gebildeten Krystallen auffand. Es sind Theile der Lösung, welche beim Wachsthum der Krystalle in deren Masse eingehüllt wurden. Die Wasserporen, auf dem klaren Quarzschliff wie Regentropfchen auf einer Fensterscheibe erscheinend, liegen in solch ungeheurer Anzahl in der Quarzmasse, dafs sie oft mindestens den zwanzigsten Theil derselben ausmachen. Die grössern derselben, meist von unregelmässiger verästelter Gestalt, messen selten mehr als 0,06 Mm. im grössten Durchmesser; die kleinern haben fast immer einen rundlichen Umrifs, die kleinsten erscheinen selbst bei 2000facher Vergröfserung nur als die allerfeinsten, kaum wahrnehmbaren Punkte mit denen das ganze Quarzkorn durchspränkelt ist. Jede Wasserpore, sie mag noch so klein seyn, enthält in ihrer Ausfüllung ein Bläschen, welches, wenn es nicht zu sehr an den Wandungen adhaerirt, sich beim vorsichtigen Drehen des Schliffs unter dem Mikroskop hin und her bewegt. Bei Poren, welche 0,003 Mm. lang, 0,0015 Mm. breit sind, ist noch ein deutliches Bläschen zu erkennen. Nehmen die Poren eine besondere Lage ein, so erleidet das durchfallende Licht eine totale Reflection, so dafs eine schwarze opake Substanz erscheint. In Quarzen grobkörniger Granite sind die Wasserporen zahlreicher und gröfser als in denen feinkörniger Granite. Diejenigen Krystalle, welche zahlreiche Poren umschliessen, scheinen sich rascher gebildet zu haben, langsamer diejenigen, welche weniger Poren enthalten. Die Wasserporen liegen einzeln unregelmässig durcheinandergestreut oder in vielfach sich verzweigenden und wieder vereinigenden Reihen und Streifen, auch, zumal wenn sie sehr klein sind, in dichtere Haufen zusammengedrängt, welche dünnere Strahlen aussenden. Die Poren auf den Durchschnittspunkten der Reihen sind allemal gröfser. Oft sieht man, wie die Porenschichten unter einem Winkel geneigt, in die Quarzmasse hineinsetzen.

Außer den Wasserporen beherbergen die Quarze der Granite noch Glas- und Steinporen. Die Glasporen ganz analog denen, welche Sorby in den aus feurigem Fluß erstarrten Schlackenkrystallen auffand, denjenigen ferner, welche ich in den Feldspathen geflossener Laven und Obsidiane beobachtete, sind kleine Antheile des geschmolzenen Gesteins, aus dem der Quarz ausgeschieden ward, und wurden ebenso wie die Wasserporen von dem wachsenden Quarzkrystall in seine Masse eingeschlossen<sup>1)</sup>. Die Glasporen enthalten ähnlich den Wasserporen durch Contraction entstandene Luftbläschen und zwar sind sie in ihnen natürlicherweise unbeweglich; auch umschließen sie in den meisten Fällen mehrere Luftbläschen, während jede Wasserpore immer nur ein Bläschen enthält. Abgesehen von der Unbeweglichkeit und der Anzahl der Luftbläschen unterscheiden sich die durchsichtigen oder durchscheinenden Glasporen durch eine dunklere Umgränzungslinie von den Wasserporen, indem das durchfallende Licht von der Glassubstanz anders gebrochen wird, als von der wässerigen Solution. Oft ist die Glasmasse zum Theil oder ganz krystallinisch geworden und bildet im letzten Fall eine sog. Steinpore. Die Steinporen enthalten niemals Bläschen. Nebenbei kommen in den Quarzen kleine leere, dunkelumrandete Poren vor, welche durch Gase oder Dämpfe gebildet wurden.

Die Feldspathe in den Graniten sind meistens selbst bei größter Dünne des Schiffs zu trübe um ihre Poren beobachten zu können; wo sie durchscheinend genug sind, zeigten sich in ihnen dieselben Porenarten wie im Quarz. Diese verschiedenartigen unverkennbaren Poreneinschlüsse in den Granitmineralien dienen der Theorie von der hydropyrogenen Entstehungsweise derselben zur kräftigsten Stütze; die sie enthaltenden Gebilde entstanden durch die vereinte Thätigkeit von geschmolzenem Gestein, Wasser, Gasen und

1) Glasporen und Wasserporen liegen bunt durcheinander in dem Quarz.

Die Dimensionen beider sind gleich, die Wasserporen stets aber bedeutend zahlreicher.

Dämpfen, von denen jeder Factor an den wachsenden Krystallen die deutlich nachweisbaren Spuren seiner Gegenwart zurückliefs.

Es möge hier bemerkt werden, dafs wahrscheinlich der Wassergehalt der Granite und der Gesteine überhaupt stets viel zu niedrig angegeben wird. Man verfährt bei der Bestimmung desselben bekanntlich so, dafs man das Gestein zu feinem Pulver zerreibt, dieses erhitzt und den Gewichtsverlust als Wassermenge berechnet. Bei dem Pulver ist es aber unausbleiblich, dafs eine grofse Menge der Wasserporen aufgesprengt wird und von der eingeschlossenen, mit der Luft in Berührung tretenden Flüssigkeit ein beträchtlicher Theil rasch verdunstet, welcher mithin gar nicht zur Berechnung kommt. Die in den unzerstörten Poren befindliche Flüssigkeit aber wird höchst wahrscheinlich auch der Bestimmung entgehen, indem das fast nie fehlende Bläschen ihr Gelegenheit giebt, beim Erhitzen in der ringsgeschlossenen Höhlung sich auszudehnen und sie so in den meisten Fällen nicht genöthigt seyn wird, ihre Hülle zu durchbrechen und zu entweichen. Um wenigstens der ersten Fehlerquelle zu begegnen, müfste man zu dem schwer ausführbaren Mittel seine Zuflucht nehmen, ein ganzes Gesteinsstückchen abzuwägen und dann erst zu pulvern.

Die Quarze der Granite bieten unter dem Mikroskop noch andere eigenthümliche Erscheinungen dar. So enthalten die Quarzkörner der Granite z. B. von Böhmen, dem Harz und Cornwall eine aufserordentlich grofse Anzahl von wasserklaren Krystallen, mit scharfgezogenem linienartigem Umriss und deutlicher klinobasischer Feldspathform; manche sind kurz und breit, manche lang säulenförmig und dünn; die grösste beobachtete Länge betrug  $0,12^{\text{mm}}$ , die schmalsten waren nur  $0,001^{\text{mm}}$  breit. Hier liegen sie vereinzelt in der Quarzsubstanz, dort zu dichten Haufen zusammengedrängt, so dafs die ganze Quarzmasse damit gespickt erscheint, immer regellos und in der grössten Unordnung durcheinandergesät, senkrecht stehend, horizontal liegend, nach allen Richtungen hin geneigt. Dieselben glasartigen Kry-

stalle finden sich in den Feldspathen der Trachyte, und aus hiervon nicht unterscheidbaren Krystallen sind die Pechsteine zusammengesetzt.

Verbindet man mit dem Mikroskop einen Polarisationsapparat, so zeigen bei einer und derselben Stellung der Nicols, z. B. bei parallelen Schwingungsebenen, die Quarzkörner verschiedene Farbenerscheinungen; einige sind wasserklar, andere prachtvoll blau, andere gelb, andere lebhaft grün und brennend roth gefärbt, je nach der Lage ihrer optischen Axe; ein sehr grosser Theil derselben aber ist nicht einfarbig, sondern besitzt verschiedene scharf gegeneinander abgegränzte Farben. Diese Quarzkörner, welche zu gleicher Zeit mehrere Farben aufweisen sind keine einfachen Krystalle sondern aus mehreren Individuen zusammengesetzt und die Neigung zu vielfachen unregelmässigen Zwillingungsverwachsungen, welche G. Rose am Bergkrystall kennen lehrte, welche Leydolt durch seine Aetzversuche bestätigte, macht sich also auch an den winzigen Quarzkörnern der Granite geltend.

Die mikroskopische Structur der Mineralien der Trachyte ist ganz denen der Granite gleich. Die Quarze enthalten die allerdeutlichsten Wasserporen in derselben Anzahl wie die Granite, Glasporen von gelblicher, graulich oder grünlicher Farbe innerhalb deren sich oft nadelförmige Krystalle ausgeschieden haben, welche entweder an den Wandungen der Pore aufsitzen oder sternartig um das Luftbläschen gruppirt sind. Die Anzahl der Bläschen in einer Glaspore steigt mitunter auf 10. Alle Abstufungen und Uebergänge von der klaren Glaspore zur opaken Steinpore mit zackigem Rand finden sich in den Quarzen und klarern Feldspathen. Letztere enthalten manchmal, z. B. häufig in Island, dieselben spiessigen Krystalle in grosser Anzahl, wie sie in den Quarzen der Granite liegen; einige davon haben mit ihren Enden die stark durchscheinende Sanidinmasse in ganz derselben Weise verzogen, wie wenn man mit einem spitzen Instrument durch einen zähflüssigen Teig fährt. Auch zahlreiche Dampfpori und manchmal (in klarern Feldspathen) wohl-



erkennbare Wasserporen beherbergen die trachytischen Feldspathe. Sanidin und Oligoklas kann man an der Streifung meist wohl unterscheiden; letztern ist oft so ungemein fein, daß die Dicke der einzelnen Zwillingslamellen nicht  $0,002^m$  übersteigt. Die Sanidine zeigen im polarisirten Licht mit schönen Farbenerscheinungen, daß auch sie meistens nicht einfache Krystalle, sondern aus mehreren Individuen zusammengesetzt sind. Wenn man kein Bedenken trägt, die Trachyte als unveränderte eruptive Gesteine anzuerkennen; so darf man, wenigstens aus der mineralogischen Zusammensetzung der Granite keinerlei Zweifel gegen die Ursprünglichkeit und Eruptivität dieser Gesteine ableiten wollen.

Ueber die scheinbar homogene Grundmasse der Porphyre (der Felsitporphyre und der sog. Trachytporphyre) gewährt das Mikroskop vollständigen Aufschluß. Es lehrt durch directen Nachweis, daß die Vermuthung, diese Grundmasse bestehe aus einem innigen Gemenge von Feldspath und Quarz die richtige sey; man gewahrt in einem dünnen Schliff wasserhelle, mit Flüssigkeitsporen dicht durchsprenkelte Körnchen von Quarz und trübere, grauweiße Feldspaththeilchen, beide Gemengtheile sehr wohl, zumal im polarisirten Licht von einander unterscheidbar; auch die vollständig hornsteinartig aussehenden Grundmassen lösen sich bei großer Dünne und starker Vergrößerung in ein oft marmorähnlich geadertes Gemenge beider Mineralien auf. Die Ansicht aber, daß der Feldspath in diesen Porphyrgrundmassen allemal den Quarz überwiege und die eigentliche Matrix darstelle, bestätigt sich nicht bei allen Gesteinen; sehr viele davon weisen ein ganz anderes quantitatives Verhältniß der Gemengtheile auf, indem der Quarz entschieden an Menge vorwaltet.

In die Orthoklase und Sanidine der Felsit- und sog. Trachytporphyre ragen oft sich verästelnde Adern von Grundmasse hinein, auch umschließen sie isolirte keilförmige Splitter oder unregelmäßige Bruchstücke der Grundmasse. Diese Feldspathkrystalle, die sich dem unbewaffneten Auge und der Lupe als eine gleichartige Masse dar-

stellen, zeigen manchmal in dünnen Schliffen unter dem Mikroskop, daß sie vielfache unregelmäßig gestaltete Einschlüsse von Quarz enthalten. Die Masse der Feldspathkrystalle ist graulich weiß und nur matt durchscheinend, die eingehüllten Quarzpartikelchen farblos, wasserklar, dicht mit Wasserporen durchsät. Ja bisweilen ist der Feldspathkrystall nur ein Netzwerk von Feldspathsubstanz, dessen Maschen mit Quarz ausgefüllt sind. Manche solche Gesteine sind durch und durch mit schwarzen undurchsichtigen metallisch glänzenden Magneteisenflimmerchen durchsprenkelt von denen oft keins die Größe von  $0,005^{\text{mm}}$  übertrifft. Hornblendekrystalle sind im Schliff bräunlich glasig, stark durchscheinend; in ihnen haben sich meistens in auffallender Weise die Magneteisenkörner concentrirt, so daß das umgränzende Gestein ganz frei davon erscheint.

Die mineralogische Constitution der Basalte und ihrer Mandelsteine offenbart sich vollkommen unter dem Mikroskop und namentlich lassen sich alle Stadien des in dieser Gesteinsfamilie besonders interessanten Zerzetzungsprocesses deutlich verfolgen. Die frischesten Basalte, zu denen z. B. der vom Weilberg im Siebengebirge gehört, stellen unter dem Mikroskop das Bild eines grobkörnigen Gemenges von Feldspath und Magneteisen dar. Man sieht ein dichtes Gewirre von Feldspathkrystallen: breitere und größere, klare und stark durchscheinende, Dampfsoren enthaltende Krystalle sind eng verwoben mit außerordentlich feinen, oft nur  $0,002^{\text{mm}}$  breiten Nadeln. Die Krystalle weisen sämtlich scharfgezogene Ränder auf, jeden einzelnen kann man deutlich unterscheiden. Dieß Gewebe von Feldspathkrystallen ist gleichmäßig mit sehr vielen, gleichgroßen Magneteisenkörnern von vierseitigem oder unregelmäßigem Durchschnitt durchsät. Außerdem gewahrt man spärliche Olivine. Von Augit, den man meistens als Bestandtheil der Basalte voraussetzt, findet man nichts in dieser Basaltgrundmasse; dieses Mineral scheint überhaupt in den Basalten lange nicht so verbreitet zu seyn, als man glaubt. Rechnet man die leichte grünliche oder gelblich-grauliche Färbung spärlicher

Nadeln ab, so zeigen sich keine Spuren einer Umwandlung, namentlich ist von zeolithischer Substanz nichts zu entdecken.

Eine jegliche Lava, sie mag noch so verschlackt seyn, erweist sich unter dem Mikroskop, wenn der Schliff nur dünn genug und die Vergrößerung hinlänglich stark ist als Aggregat von Krystallen. In den basaltischen Laven ist der Augit ebenfalls weniger vertreten, als man anzunehmen gewohnt ist; dagegen sind Magnet Eisen und Olivin, oft in den allerfeinsten Körnchen recht häufige Gemengtheile. In Feldspathen von neuseeländischen Laven der jüngsten Zeit finden sich die deutlichsten Wasserporen mit beweglichem Bläschen.

Die Pechsteine, wozu auch die vulkanischen zu rechnen sind, sind keine homogene glasartige Substanz, sondern man sieht (z. B. besonders gut an den isländischen, neuseeländischen, ungarischen) unter dem Mikroskop, daß sie aus einem Gewirre von unzähligen schmalen nadelförmigen oft nur haarfeine Striche darstellenden Krystallen bestehen, welche nach allen Richtungen umhergestreut in einer graulichen, braungelblichen oder grünlichen, glasartig scheinenden Masse eingebettet liegen. Die Substanz der nur durch ihre Umrandung unterscheidbaren Krystalle, welche selten die Größe von  $0,02^{\text{mm}}$  überschreiten, ist mit der Glasmasse identisch, die wohlerkennbare Gestalt der grössern und breitern eine klinobasische feldspathartige. Je länger man das Auge an das Krystallgewirre gewöhnt und und je stärkere Vergrößerung man anwendet, desto mehr löst sich von der glasartig erscheinenden Grundmasse in Krystalle auf, so daß die Vermuthung nicht zu gewagt ist, bei vollkommnern Beobachtungsmitteln werde sich die ganze Pechsteinmasse als ein Aggregat glasiger Krystallnadeln ergeben. Die porphyrartig ausgeschiedenen Feldspathkrystalle der Pechsteine enthalten sehr deutliche und schöne Glas- und Steinporen dieselben wie die in den Quarzen der Granite, sowie unregelmäßig sich verästelnde Adern von Glas-substanz, welche aus der umgebenden Masse in sie hinein-

ragen. Hier und da sind die Ränder der Feldspathkrystalle nicht scharf, sondern es findet ein allmählicher Uebergang aus der Glas- in die Feldspathsubstanz statt, in welcher Zone die haarförmigen Krystalle in besonderer Anzahl und Deutlichkeit zu beobachten sind.

Eigentliche Structurverhältnisse, deren Darstellung zu weit führt, finden sich z. B. am Pechstein von der schottischen Insel Arran, an Basaltgläsern von Reykir auf Island, an mexicanischen halbglasigen Gesteinen.

Im manchen Perlsteinen scheint die Bildung auch solcher Kügelchen, welche keine radialfaserige Structur besitzen, mit einer Krystallausscheidung im Zusammenhang zu stehen. Bei den charakteristischen Perlsteinen der Euganeen z. B. erscheint die braune fettglänzende Grundmasse unter dem Mikroskop in dünnen Splittern als durchsichtiges Glas; Splitter der erbsengroßen perlgrauen Kügelchen dagegen, stellen sich auch als Glas dar, in welchem aber eine ungeheure Menge kurzer, schmaler, haarförmiger Krystalle umhergestreut ist, von denen eine Anzahl erst bei einer Vergrößerung von 1500 deutlich hervortritt.

Leydolt hat gezeigt, daß das künstliche Glas keine vollständig amorphe Masse sey, sondern Krystalle enthalte, welche erst durch das Aetzen mit Flußsäure zum Vorschein kommen. Ganz in derselben Weise verhält sich das natürliche Glas, der Obsidian. Sprengt man dünne Splitter davon ab und untersucht sie mit dem Mikroskop so gewahrt man, ganz analog dem künstlichen Glase, dann und wann sehr spärliche Krystallstacheln darin; meistens aber erkennt man selbst bei stärkster Vergrößerung nur eine glasige wasserklare Masse, ohne jegliche Krystallausscheidung. Dagegen ist die Menge der Dampf- oder Gasporen, die sich in manchen Obsidianen darbietet, oft eine sehr beträchtliche; isländische Obsidiane enthalten auf einen quadratischen Raum von 0,005<sup>m</sup> Seitenlänge 20 wohlerkennbare Gasporen, was für ein Quadratmillimeter die ganz unfasbare Zahl von 800,000 Poren ergibt. Schleift man ein dünnes Plättchen von Obsidian und ätzt man es mit dampfförmiger

oder besser mit wässriger Flußsäure, so kommen in der Glasmasse zahlreiche Krystalle zum Vorschein, die ganz denjenigen gleich sind, welche der Pechstein im ungeätzten Zustande zeigt. Auch hier wird durch stärkere Vergrößerung und längere vorsichtige Einwirkung der ätzenden Säure immer mehr von der als Typus einer amorphen Substanz betrachteten Obsidianglasmasse zu Krystallen aufgelöst, so daß diese selbst vielleicht nichts weiter seyn dürfte als ein vorläufig noch unentwirrbares Haufwerk mikroskopischer Krystalle.

Die einfache Lichtbrechung des Obsidians erklärt sich dadurch, daß die nach allen Richtungen umherliegenden unendlich kleinen Krystallnadelchen gar keinen einheitlichen optischen Charakter darstellen können, indem stets die optische Wirkung des einen durch die eines andern gewissermaßen aufgehoben wird.

**VI. Untersuchung über die Modificationen, welche das Licht in Glas und mehreren andern Körpern unter dem Einfluß der Wärme erleidet;**  
**von Hrn. H. Fizeau.**

(Schluß von S. 114.)

7. Isländischer Kalkspath, Platte No. 7, parallel der Krystallaxe geschnitten.

|   |  |
|---|--|
| Dicke der Platte . . . . .                    | $E = 6^{\text{mm}}, 771$   |
| Dichtigkeit, nach Malus . . . . .             | $A = 2,723$  |
| Brechungsindices nach Rudberg für die Linie D | $\left. \begin{array}{l} n \text{ ordentlich} \\ n \text{ außerordentlich} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 1,65850 \\ = 1,48635 \end{array}$ |

Die Indices, die an dem zu diesen Versuchen angewandten Kalkspath selbst bestimmt wurden, um sich ihrer

Identität mit den sehr genauen Zahlen von Rudberg zu versichern, zeigten gegen dieselben nur sehr unbedeutende, erst in der fünften Decimalstelle merkbare Unterschiede.

*Ausdehnung durch die Wärme.* Die Ausdehnung des Kalkpaths bietet sehr merkwürdige, von Hrn. Mitscherlich <sup>1)</sup> entdeckte Erscheinungen dar, deren ich hier erwähnen muß. In Richtung der optischen Axe dehnt sich dieser Krystall durch den Einfluß der Wärme aus, wie alle Körper der Natur, während er in einer auf dieser Axe winkelrechten Richtung nicht eine Ausdehnung, sondern eine Zusammenziehung erleidet. Diese beiden entgegengesetzten Effecte bewirken Aenderungen in der gegenseitigen Lage der Flächen und eine allgemeine Veränderung der rhomboëdrischen Form, welche sich in dem Maasse als die Temperatur steigt, immer mehr dem Würfel nähert. Es war zu vermuthen und die Erfahrung hat diese Vermuthung bestätigt, daß die doppeltbrechenden optischen Eigenschaften, die an diesem Krystall so ausgeprägt sind, gleichzeitig mit den Aenderungen der Krystallform entsprechende Veränderungen erleiden würden. In der That hat man gefunden, daß die Doppelbrechung eine merkliche Abnahme erfährt in dem Maasse, wie die Temperatur des Krystalls steigt. Hr. Mitscherlich hat aus seinen Versuchen die folgenden Ausdehnungscoëfficienten für 1° abgeleitet.

In Richtung der Axe  $\alpha = + 0,0000286$

Winkelrecht darauf  $\alpha' = - 0,0000056$ .

Diese Zahlen wurden abgeleitet aus äußerst zarten Bestimmungen, gemacht einerseits mit dem Sphärometer an Platten, die in Flüssigkeiten von allmählich gesteigerter Temperatur getaucht waren, andererseits mit dem Goniometer durch Messung der Veränderungen, welche die Winkel zwischen den natürlichen Rhomboëderflächen durch die Wärme erlitten. Prüft man die verschiedenen Beobachtungsdata, die alle in der erwähnten Abhandlung sorgfältig angegeben sind, so erkennt man, daß die Hauptthat-

1.) Abhandl. der Berliner Akademie 1825.



sache, welche Hr. Mitscherlich entdeckte und zu beweisen beabsichtigte, d. h. die Formveränderung des Krystalls durch die Wärme, vermöge einer Ausdehnung in einem Sinn und einer Zusammenziehung in dem andern, in der That auf die glücklichste und sicherste Weise festgestellt ist; allein es geht auch aus dieser Prüfung hervor, daß die Zahlenwerthe der Coëfficienten mit großen Unsicherheiten behaftet sind, wie auch der Verfasser selbst zugiebt. Und wirklich stimmen die Erscheinungen der Fransen-Verschiebung nicht befriedigend mit diesen Coëfficienten, sondern zeigen, daß dieselben beträchtlich geändert werden müssen.

Ich habe daher gesucht, wie weiterhin ausführlicher gezeigt werden soll, die Werthe dieser Coëfficienten genauer festzustellen, sowohl durch die Messungen des Hrn. Mitscherlich selbst, als auch durch eine neue, nach analoger Methode gemachte Messung und durch gewisse Relationen, welche das Raisonnement zwischen den Ausdehnungen dieses Krystalls und den Bewegungen der Fransen entdecken läßt. Die auf diese Weise gefundenen Werthe sind folgende:

Ausdehnungscoëfficienten des Kalkspaths für 1°.

In Richtung der Axe  $\alpha = + 0,000026796$

Winkelrecht darauf  $\alpha' = - 0,000005327$ .

Der zweite dieser Coëfficienten oder  $\alpha'$  ist derjenige, welche die Contraction durch die Wärme für die Platte No. 7 ausdrückt, um die es hier sich handelt und deren Flächen der Axe parallel sind.

Man begreift leicht, welches Interesse es haben mußte, die vorhergehenden Studien auf eine Substanz wie der Kalkspath anzuwenden, da sich in ihm ausnahmsweise so auffallende Eigenschaften vereinigen, nämlich eine sehr kräftige Doppelbrechung, eine Veränderung der Krystallgestalt durch die Wärme mit Ausdehnung in dem einen und Zusammenziehung in dem andern Sinn, und überdies eine Aenderung der Stärke der Doppelbrechung.

Da die Flächen der Platte No. 7 parallel der Axe ge-



schnitten waren und die Beobachtung der Fransen in winkelrechter Richtung gegen diese Flächen geschieht, so ist klar, daß die Strahlen in der Platte winkelrecht gegen die Axe gerichtet sind; unter diesen Umständen giebt es bekanntlich nicht zwei gesonderte Strahlen, sondern beide Strahlen, der ordentliche und der außerordentliche, schlagen einerlei Weg ein, nur mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Die Ungleichheit dieser beiden Geschwindigkeiten veranlaßt eine Ungleichheit in den entsprechenden Gangunterschieden, so daß jeder dieser Strahlen mit dem an der Vorderfläche der Platte reflectirten Strahl ein besonderes Fransensystem giebt; und man also zwei übereinandergelegte Systeme hat. Da aber diese beiden Systeme, wie die sie erzeugenden Strahlen, der ordentliche und der außerordentliche, nothwendig entgegengesetzte Polarisationen besitzen, so ist es leicht sie von einander zu trennen, indem man ein doppeltbrechendes Prisma in zweckmäßiger Stellung vor das Auge bringt. Mit diesem Prisma sieht man dann zwei getrennte Bilder der Platte nebst ihrem Visirpunkt und in jedem derselben ein besonderes Fransensystem, dessen Lage leicht festzusetzen ist; erhöht man die Temperatur der Platte, so sieht man in jedem dieser Bilder die Fransen sich in besonderer Weise in Bewegung setzen. Leicht erkennt man, daß die Verschiebung der beiden Systeme in entgegengesetzten Richtungen und mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt, wie nachstehende Zahlen beweisen.

Mittelst des Sphärometers überzeugt man sich, daß die ordentlichen Fransen sich während der Erhitzung gegen den dickeren Theil der Platte bewegen und die außerordentlichen gegen den dünneren, d. h. die Bewegung des ordentlichen Systems zeigt eine Verringerung des Gangunterschiedes an und die Bewegung des außerordentlichen Systems eine entsprechende Zunahme des Gangunterschiedes.

Bei diesen, wie bei den früheren Beobachtungen wurden die Temperaturen mittelst der Fransen des Glases No. 2 bestimmt.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass die horizontalen Zeilen dieser Tafel, wie in den früheren, eben so viele besondere, bei verschiedenen Temperaturen gemachte Versuche bezeichnen.

|        | Anzahl d. Fransen ver-<br>schoben durch    |  |       | Platte<br>No. 2<br>= $f_2$ | Werth einer Franse<br>$f_1$<br>in Centigraden | Tempe-<br>ratur-<br>An-<br>wuchs<br>in<br>Centi-<br>graden |
|--------|--|--|-------|----------------------------|---|--|
|        | Kalkspath parallel<br>d. Axe, Platte No. 7 |  |       |                            |   |  |
|        | Ordent-<br>liche Fran-<br>sen $f_w$        | Aufser-<br>ordentl.<br>Fransen<br>$f_{ww}$ |       |                            |   |  |
| I      | 10,15                                      | 3,57                                       | 18,42 | 2,924                      | von 16° bis 75°                               | 53,860   |
| II     | 10,70                                      | 3,80                                       | 19,15 | 2,924                      |   | 55,995   |
| III    | 7,67                                       | 2,62                                       | 13,55 | 2,982                      |   | 40,406   |
| IV     | 7,87                                       | 2,75                                       | 13,85 | 2,982                      | von 18° bis 61°                               | 41,301   |
| V      | 6,30                                       | 2,10                                       | 11,00 | 3,005                      |   | 33,055   |
| VI     | 6,25                                       | 2,10                                       | 10,95 | 3,005                      | von 16° bis 51°                               | 32,905   |
| VII    | 11,70                                      | 4,05                                       | 20,85 | 2,920                      |   | 60,882   |
| VIII   | 11,50                                      | 4,00                                       | 20,55 | 2,920                      | von 16°,5 bis 79°                             | 60,006   |
| IX     | 11,00                                      | 3,90                                       | 19,70 | 2,924                      |   | 57,603   |
| X      | 11,03                                      | 3,90                                       | 19,80 | 2,924                      | von 16°,5 bis 76°                             | 57,895   |
| XI     | 10,73                                      | 3,85                                       | 19,40 | 2,924 (von 17° bis 74°)    |   | 56,726   |
| XII    | 7,50                                       | 2,65                                       | 13,50 | 2,691 (von 16,5 bis 57°)   | 40,378  |  |
| Summe  | 112,40                                     | 39,29                                      |       |                            |   | 591,012  |
| Mittel | 9,36666                                    | 3,2742                                     |       |                            |   | 49,251   |

Diese Tafel zeigt gleichzeitig die Warmwirkungen auf jedes der beiden Fransensysteme. Die erste Columne giebt die Verschiebung der in der Ebene des Hauptschnitts der Platte polarisirten, d. h. durch den ordentlichen Strahl erzeugten Fransen für die verschiedenen, in der letzten Columne angegebenen Temperatur-Anwüchse. Diese Temperatur-Anwüchse wurden, wie schon gesagt, hergeleitet aus den Zahlen der dritten Columne oder den Verschiebungen der Fransen der Glasplatte No. 2 mittelst der aus den Versuchen S. 105 entnommenen Coëfficienten der vierten Columne. Die zweite Columne giebt die Verschiebung der in einer auf der optischen Axé winkelrechten Ebene polarisirten, d. h. durch den außerordentlichen Strahl erzeugten Fransen mittelst derselben Temperatur-Anwüchse, die sich in der letzten Columne befinden.

Die Erscheinungen bei diesen beiden Systemen bieten die schneidendsten Gegensätze dar, in Bezug sowohl auf die Richtung der Fransenverschiebung, als auf die Größe derselben. Gesetzt nämlich, die angewandte Platte sey sehr schwach prismatisch und die dem scharfen Winkel des Prisma entsprechende Kante vertical und zur Rechten des Beobachters gelegen; dann werden die Fransen beide vertical seyn, allein bei Erwärmung der Platte werden die ordentlichen Fransen gegen die Linke getrieben, während die außerordentlichen sich langsamer gegen die Rechte bewegen. Die Ungleichheit in der Geschwindigkeit dieser beiden Verschiebungen ist so groß, daß man bei einer Temperatur-Erhöhung von  $49^{\circ},25$  durch den Visirpunkt, angenommen er liege in der Mitte der Platte, 9,37 ordentliche Fransen von der Rechten nach der Linken wandern sieht, während von den außerordentlichen Fransen nur 3,27 durch denselben Punkt gehen und zwar von der Linken zur Rechten. Die partiellen Beobachtungen zeigen, daß das Verhältniß dieser beiden Zahlen oder 2,86 nahe constant ist für die verschiedenen beobachteten Temperatur-Anwüchse. Nach dem schon gemachten Uebereinkommen muß der Werth der verschobenen außerordentlichen Fransen  $f_{\infty}$  mit dem Zeichen +, und der der ordentlichen Fransen  $f_o$  mit dem Zeichen — versehen werden, indem die ersten einen Anwuchs und die zweiten eine Abnahme des Gangunterschiedes zwischen den interferirenden Strahlen anzeigen.

Eine summarische Interpretation dieser Phänomene führt leicht zu der Erkenntniß, daß es der außerordentliche Index ist, welcher bei diesen Versuchen die beträchtlichste Aenderung erleidet, eine Aenderung, die nur eine Vergrößerung seyn kann. In der That wissen wir, daß der Kalkspath sich in der betrachteten Richtung durch die Wärme zusammenzieht, d. h. daß die Wärme eine Verringerung in der Dicke der Platte oder in dem von dem inneren Strahl durchlaufenen Weg veranlaßt, folglich eine Verringerung des Gangunterschiedes der interferirenden Strahlen, und

das sowohl für das System der ordentlichen Fransen wie das der aufserordentlichen Vermöge dieser Wirkung müssen beide Systeme in demselben Sinn verschoben werden, d. h. in dem, welcher einer Verringerung des Gangunterschiedes entspricht, wie das in der That für die ordentlichen Fransen der Fall ist. Da aber die aufserordentlichen Fransen in Wirklichkeit einen entgegengesetzten Weg nehmen, dessen Sinn für sie eine Zunahme des Gangunterschiedes andeutet, so muß man daraus schließen, daß ein sehr beträchtlicher Anwuchs des aufserordentlichen Index stattfindet, dessen Effect in einer Zunahme des Gangunterschiedes besteht, um einen Betrag der nicht eben so groß, sondern größer ist als der Effect der Zusammenziehung; so daß, da von diesen beiden entgegengesetzten Wirkungen, der Zusammenziehung und der Vergrößerung des Index, die letztere überwiegt, diese die Fransen nach der ihrer eigenen Seite fortschieben muß, d. h. nach der einem Anwuchs des Gangunterschiedes entsprechenden Seite oder vielmehr, unter den betrachteten Umständen, nach der Rechten.

Dies geht auch aus den folgenden Rechnungen hervor, welche zeigen, daß man, um mit den oben beigebrachten Werthen von  $\alpha$  und  $\alpha'$  den Zahlenwerthen der Fransenverschiebungen zu genügen, annehmen muß, der aufserordentliche Index wachse in sehr beträchtlicher Weise mit der Temperatur und der ordentliche erleide zugleich eine kleine Zunahme, aber eine so kleine, daß sie fast unmerklich sey.

**Effect auf den ordentlichen Strahl.** — Die Beobachtung gab  $f_{\alpha} = -9/36666$  für einen Temperatur-Anwuchs von  $49^{\circ},251$ .

Die Fransenbewegung  $f_{\alpha'}$ , welche die Zusammenziehung allein bei diesem Temperatur-Anwuchs bewirken würde, wird gegeben durch die schon angewandte Relation (5), wenn man erwägt, daß der Ausdehnungscoefficient hier einen negativen Werth besitzt:

$$f_{\alpha'} = \frac{2n_{\alpha'} E \alpha' t}{\lambda} = -10,00756.$$

Die Beobachtung gab:  $f_{\infty} = -9,36666$ ,  
woraus der Unterschied:

$$f_{\infty} - f_{\infty} = +0,6409.$$

Das Zeichen des Unterschiedes bedeutet eine Zunahme des Index, deren äußerst schwacher Werth gegeben wird durch die Relation (6):

$$(n_{\infty} - n_{\infty})_t = \frac{1(f_{\infty} - f_{\infty})}{2E(1 + \alpha t)} = 0,00002787.$$

Dieser Werth entspricht dem obigen Temperatur-Anwuchs  $t = 49^{\circ},251$ , woraus man durch eine Proportion ableitet

$$(n_{\infty} - n_{\infty})_{100} = 0,0000365$$

für einen Anwuchs von  $100^{\circ}$ .

Die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit wird gegeben durch die Relation (7)

$$\beta t = \left( \frac{n - n'}{n'} \right)$$

woraus man ebenso den dem Temperatur-Anwuchs  $49^{\circ},251$  entsprechenden Werth ableitet, welcher, auf  $100^{\circ}$  reducirt, ist

$$100\beta_{\infty} = -0,0000341.$$

2. Effect auf den außerordentlichen Strahl. — Die Beobachtung der außerordentlichen Fransen ergab bei diesem eine weit geringere und entgegengesetzt gerichtete Verschiebung  $f_{\infty} = +3,2742$  unter dem Einfluss desselben Temperatur-Anwuchses  $t = 49^{\circ},251$ .

Der Werth der allein durch die Zusammenziehung der Platte bewirkten Verschiebung ist

$$f_{\infty} = \frac{2n_{\infty} E \alpha t}{\lambda} = -8,96879.$$

Die Beobachtung gab

$$f_{\infty} = +3,2742$$

wonach der Unterschied

$$f_{\infty} - f_{\infty} = +12,24299.$$

Das Zeichen und der bedeutende Werth dieses Unterschiedes thun eine relativ sehr starke Zunahme des außer-

ordentlichen Indexes dar, eine Zunahme, deren numerischer Werth gegeben ist durch die Relation (6), welche wird:

$$(n'_{\infty} - n_{\infty})_t = \frac{\lambda(f_{\infty} - f_{\infty})}{2E(1 - \alpha' t)} = 0,0005324.$$

Dieser Anwuchs des außerordentlichen Indexes entspricht einer Temperatur-Erhöhung  $t = 49^{\circ},251$ .

Für eine Erhöhung von  $100^{\circ}$  hat man verhältnißmäßig

$$(n'_{\infty} - n_{\infty})_{100^{\circ}} = 0,00108.$$

Endlich findet man für den Coëfficienten der Geschwindigkeitsveränderung des außerordentlichen Strahls

$$100\beta_{\infty} = -0,000727.$$

Der Werth dieses Coëfficienten ist viel größer als der welcher vorhin für den ordentlichen gefunden wurde; die beiden Werthe verhalten sich zu einander wie 21,3:1. Die Geschwindigkeitsveränderung ist also unter dem Einfluß einer gleichen Temperatur-Erhöhung, nahezu 21mal größer beim außerordentlichen Strahl als beim ordentlichen. Eine offenbare Folgerung aus den so eben für die gleichzeitigen Veränderungen der beiden Indices erhaltenen Zahlen ist die Schwächung der Doppelbrechung des Kalkspaths mit steigender Temperatur. In der That sieht man, daß der außerordentliche Index, welcher der schwächere von beiden ist, viel rascher wächst als der ordentliche; folglich nimmt der Unterschied zwischen beiden Indices fortwährend ab und folglich muß auch zugleich der Winkel zwischen den beiden Strahlen bei dem bekannten Phänomene der Doppelbrechung abnehmen. Diese Deduction stimmt, was ihren allgemeinen Sinn betrifft, mit den älteren Beobachtungen von Fresnel und Hrn. Mitscherlich überein.

Wir betrachteten so eben die optischen Phänomene des Kalkspaths in dem Fall, wo das Licht den Krystall in winkelrechter Richtung gegen die optische Axe durchläuft. Es erübrigt noch die entsprechenden Phänomene zu untersuchen, die auftreten in dem Fall, wo das Licht sich in Richtung der optischen Axe selbst bewegt. Um die erste dieser Bedingungen zu verwirklichen, nahm man eine Platte, deren Flächen parallel der Krystallaxe geschnitten waren;

um die zweite zu verwirklichen, hat man eine Platte anzuwenden, deren Flächen winkelrecht zur Kystallaxe geschnitten sind, sodafs man, wenn man mit solcher Platte die Interferenz-Fransen bei lothrechtlicher Reflection hervorbringt, versichert seyn kann, dafs sich das Licht im Innern der Platten genau in Richtung der optischen Axe bewegt.

Unter diesen neuen Bedingungen beobachtet man nur ein einziges Fransensystem, übereinstimmend mit den bekannten Gesetzen der Doppelbrechung, denen gemäfs es in der Richtung der Axe nur einen einzigen Strahl giebt, dessen Index der ordentliche ist. Was aber hier ein besonderes Interesse darbietet ist: dafs die Ausdehnung der Platte durch die Wärme eine ganz andere ist. Die erstere Platte nämlich zieht sich während der Erhitzung zusammen, die letztere dagegen dehnt sich aus und zwar bedeutend; und dennoch, ungeachtet dieser von den vorhergehenden so verschiedenen Umstände, mufs man annehmen, dafs, wie man weiterhin sehen wird, die Veränderung des Index unter dem Einflufs der Wärme identisch sey mit derjenigen, welche mittelst der Platte mit parallelen Flächen zur Axe für den ordentlichen Strahl gefunden ward.

Folgendes sind die Resultate der Versuche, die mit einer Platte von winkelrechten Flächen zur Axe angestellt wurden.

8. Kalkspath, Platte No. 6, winkelrecht zur Krystallaxe geschnitten.

Dicke der Platte  $E = 1^{\text{mm}} 3274$

Brechungsindex ist der ordentliche  $n_o = 1,6585$

Ausdehnungscoefficient ist der für die Richtung der Axe geltende  $\alpha = 0,000026796$

|        | Anzahl der verschob. Fransen                          |                        | Werth der Franse        |                 | Temperatur-Anwuchs in Centigraden |
|--------|---|------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|
|        | Kalkspath winkelrecht zur Axe, Platte No. 6<br>$=f_1$ | Platte No. 2<br>$=f_2$ | $f_2$<br>in Centigraden |                 |                                   |
| I      | 67,75   | 11,10                  | 3,020                   | von 12° bis 46° | 33,522                            |
| II     | 6,35  | 10,35                  | 3,020                   |                 | 31,257                            |
| III    | 11,00   | 18,55                  | 2,924                   |                 | 54,240                            |
| IV     | 11,20   | 18,85                  | 2,924                   | von 17° bis 72° | 55,117                            |
| V      | 10,10   | 16,90                  | 2,938                   |                 | 49,652                            |
| VI     | 10,00   | 16,75                  | 2,938                   | von 17° bis 67° | 49,212                            |
| Summe  | 55,40   |                        |                         |                 | 273,000                           |
| Mittel | 9,2333  |                        |                         |                 | 45,500                            |



Die Bewegung dieser Fransen ist während der Erhitzung gegen den weniger dicken Theil der Platte gerichtet, und dieses zeigt einen Anwuchs des Gang-Unterschiedes an. Die gefundenen Werthe müssen also mit dem + Zeichen genommen werden.

Die für eine Temperatur-Erhöhung von  $45^{\circ},5$  beobachtete Verschiebung ist  $f_6 = 9,2333$ .

Die nach der bloßen Ausdehnung berechnete Verschiebung ist

$$f'_6 = \frac{2n_{\infty} E \alpha t}{\lambda} = 9,11719.$$

Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung oder der Effect der Veränderung des Indexes ist

$$f_6 - f'_6 = 0,11614.$$

Diese Gröfse scheint anfangs viel geringer zu seyn, als die mit der zur Axe parallelen Platte gefundene; allein dies rührt von dem grossen Unterschiede in der Dicke beider her. Die genaue Berechnung der Zunahme des Indexes und der Geschwindigkeitsveränderung giebt, für gleiche Temperatur-Erhöhung, genau dieselben Werthe wie vorhin:

$$(n'_{\infty} - n_{\infty})_1 = 0,00002573 \text{ für } 45^{\circ},5$$

$$(n'_{\infty} - n_{\infty})_{100} = 0,0000565 \text{ für } 100^{\circ}$$

$$100\beta = -0,0000341.$$

Was also den ordentlichen Strahl betrifft, so findet zwischen den beobachteten Veränderungen des Indexes und der Geschwindigkeit volle Uebereinstimmung statt, sowohl bei der der Axe parallelen Platte als bei der auf derselben winkelrechten. Dies Resultat muß einem besonderen Umstande zugeschrieben werden, nämlich dem, daß die beiden Ausdehnungscoëfficienten  $\alpha$  und  $\alpha'$ , wie man gesehen, bestimmt wurden mittelst dieser Fransenverschiebungen, in der Weise, daß sie der Bedingung der Persistenz der einaxigen Doppelbrechung in dem erhitzten Kalkspath genügten, eine Bedingung, welche die Gleichheit der Veränderungen des Indexes in den zwei betrachteten Richtungen als Folge mit sich führt. Die Uebereinstimmung, die sich hier zeigt,

darf also nur als Zeichen einer guten Uebereinstimmung der Rechnungen betrachtet werden.

Hier noch mehr interessante Beziehungen zwischen den Fransenverschiebungen und den Ausdehnungen des Kalkspaths durch die Wärme, Beziehungen, die eine genaue Bestimmung der numerischen Werthe der beiden Coëfficiënten  $\alpha$  und  $\alpha'$  erlauben.

1. Die Gleichung (3) auf S. 99 drückt im Allgemeinen die Beziehung aus, welche die Anzahl  $f$  der verschobenen Fransen verknüpft mit dem Temperatur-Anwuchs  $t$ , dem Ausdehnungscoëfficiënten  $\alpha$ , der Dicke  $E$ , dem normalen Index  $n$ , dem durch die Wärme modificirten Index  $n'$  und endlich der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts

$$f\lambda = 2n'E(1 + \alpha t) - 2nE \quad . \quad . \quad (A)$$

welche Beziehung gebracht werden kann unter die Form

$$1 + \alpha t = \frac{2nE + f\lambda}{2n'E} \quad . \quad . \quad (B).$$

Dieser Ausdruck ist zunächst als gültig für die Phänomene bei der gegen die Axe winkelrechten Kalkspathplatte betrachtet;  $\alpha$  ist der Ausdehnungscoëfficiënt nach der Axe,  $n$  der ordentliche Index,  $n'$  derselbe Index modificirt und  $f$  die beobachtete Fransenverschiebung.

Ebenso hat man für eine andere, der Axe parallele Platte von gleicher Dicke und bei gleicher Erwärmung, wenn man nur den ordentlichen Strahl betrachtet

$$1 + \alpha' t = \frac{2nE + f_1 \lambda}{2n'E} \quad . \quad . \quad (C).$$

$t$  und  $E$  sind nicht verändert,  $\alpha'$  wird der negative Coëfficiënt der gegen die Axe winkelrechten Ausdehnung,  $f_1$  die neue negative Verschiebung der Fransen,  $n$  ist noch der ordentliche Index und  $n'$  derselbe Index modificirt. Allein man sieht sogleich, daß der Werth von  $n'$  oder dem modificirten Index nothwendig derselbe ist in den beiden Gleichungen, wie schon bemerklich gemacht wurde; wirklich ist es in der einen der Index eines ordentlichen Strahls, der sich längs der Axe bewegt, und in der anderen der Index eines außerordentlichen Strahls, der sich winkelrecht gegen die Axe

bewegt, unter dem Einfluß derselben Erwärmung  $t$ . Nun ist es ein wesentlicher Charakter der einaxigen Doppelbrechung, daß sie einen ordentlichen Strahl giebt, dessen Index constant ist, was für eine Richtung der Strahl auch im Innern des Krystalls einschlagen mag; und da die Erfahrung gezeigt hat, daß der erhitze Kalkspath noch ein einaxiger Krystall ist, so ergibt sich die erwähnte Gleichheit mit Nothwendigkeit daraus.

Man kann  $n'$  eliminiren, indem man die eine dieser Gleichungen durch die andere dividirt, was giebt:

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha' t} = \frac{2nE + f_1}{2nE + f_1'} \quad (D).$$

Betrachtet man  $\alpha$  und  $\alpha'$  als Unbekannte, und bezeichnet den zweiten Theil dieser Gleichung mit  $M$ , so hat man zwischen diesen beiden Unbekannten die vollständig bestimmte Relation:

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha' t} = M \quad (E).$$

Die Gleichung (D) bleibt aber auch für eine andere Erwärmung  $t'$  gültig; man hat alsdann zwei neue, durch Beobachtung gegebene Fransenverschiebungen  $f'$  und  $f_1'$ , und folglich auch eine zweite Relation von derselben Form:

$$\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha' t'} = M' \quad (F).$$

Aus den beiden Relationen (E) und (F) ergeben sich die Werthe von  $\alpha$  und  $\alpha'$  in Function der durch Beobachtung bekannten Größen  $M$ ,  $M'$ ,  $t$  und  $t'$ , und damit ist das Problem gelöst. Allein bei der Anwendung erkennt man bald, daß diese Lösung nur dann zu genauen Resultaten führen könnte, wenn die Fransenverschiebung mit einer sehr großen Annäherung gemessen worden wäre, einer Annäherung, welche die des Versuches weit überträfe. Diese Eigenthümlichkeit muß dem Umstand zugeschrieben werden, daß die Werthe von  $f$ ,  $f_1$ ,  $f'$ ,  $f_1'$ , die Größen  $\alpha$  und  $\alpha'$  nur durch Differenzen bestimmen, worin die Hauptrolle höheren Decimalen zufallen, die sich mit den Beobachtungsfehlern vermischen.

2. Eine andere und nützlichere Relation erhält man, wenn man den Ausdruck für die algebraische Differenz der beiden Ausdehnungen  $\alpha$  und  $\alpha'$  aufsucht, eine Differenz, die in Folge des bekanntlich negativen Zeichens des Werthes von  $\alpha'$  zur Summe der numerischen Werthe beider Gröfsen wird.

Nennt man  $K$  diese Differenz, so hat man:

$$K = \alpha - \alpha' \quad (G).$$

Allein andererseits hat man auch, wenn man in der Gleichung (D) zur Vereinfachung  $t = 1$  und  $E = 1$  setzt, und nennt:  $\varphi$  die Fransenverschiebung durch die zur Axe winkelrechte Platte und  $\varphi_1$  die Fransenverschiebung durch die der Axe parallele Platte, beide reducirt auf eine gleichförmige Erwärmung von  $1^\circ$  und eine Dicke von 1 Millimeter:

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \alpha'} = \frac{2n + \lambda\varphi}{2n + \lambda\varphi_1} \quad (H).$$

Aus den Daten der vorstehenden Versuche findet man für die reducirtten Werthe  $\varphi$  und  $\varphi_1$  die folgenden Zahlen:

$$\varphi = +0,1528781$$

$$\varphi_1 = -0,0280877.$$

Eliminirt man  $\alpha$  zwischen (G) und (H), so kann die resultirende Gleichung unter die Form gebracht werden:

$$\frac{K}{1 + \alpha'} = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n + \lambda\varphi_1} = 0,000032123 \quad (J).$$

Da aber  $\alpha'$  von Natur sehr klein (in Wirklichkeit etwa  $-0,00000$ ) ist, so sieht man, dafs ohne merklichen Fehler bei dem sehr genäherten Werth

$K = 0,000032123$  stehen bleiben kann.

Die blofse Verschiebung der Fransen giebt also, mit einer Genauigkeit von gleicher Ordnung wie die Messung dieser Verschiebung, den Unterschied  $\alpha - \alpha'$ , oder anders gesagt, die Summe der numerischen Werthe der beiden Ausdehnungscoëfficienten.

Dieses Resultat ist unmittelbar vergleichbar mit mehreren Versuchsdaten, welche Hr. Mitscherlich in der erwähnten Abhandlung beibringt. Indem er die kleinen Veränderungen

(8'5 etwa für  $100^\circ$ ), welche die Winkel des Kalkspath-rhomboëders durch die Wärme erleiden, mit dem Goniometer mafs, bestimmte er die Gröfse, welche wir  $K$  genannt haben, und fand:

Durch die Veränderungen des stumpfen Winkels 0,0000326  
 " " " scharfen " 0,0000358

Hrn. Mitscherlich gelang es überdies, dieselbe Gröfse durch ein noch directeres Verfahren zu messen, indem er mittelst des Sphärometers für zwei verschiedene Temperaturen die Dicke zweier Platten mafs, deren Flächen bei der einen parallel, und bei der anderen winkelrecht zur Axe waren. Der aus diesen zarten Messungen hervorgehende Werth von  $K$  war 0,0000321, also vollkommen übereinstimmend mit dem soeben aus der Verschiebung der Fransen abgeleiteten. Der eine der aus den Winkelveränderungen erhaltenen Werthe stimmt gleichfalls in genügender Weise mit dem letzteren, während der andere beträchtlich stärker ist; allein der bedeutende Unterschied, welcher zwischen zwei Bestimmungen durch die Winkel vorhanden ist, zeigt, dafs die Unsicherheit der Beobachtungen dabei sehr einflufsreich war. Ich mache bemerklich, dafs die Gröfse  $K$  hinreichend ist, um die Winkelveränderung des Rhomboëders und folglich die Veränderungen der Krystallgestalt durch die Wärme kennen zu lernen. Das Studium der Fransenbewegung kann also, auf andere Krystalle als den Kalkspath angewandt, dazu dienen, kleine Veränderungen der Krystallgestalt, die anderen Messungsmethoden entgehen, kennen zu lernen.

Die Gleichung ( $J$ ) lehrt den Unterschied der beiden Ausdehnungscoëfficienten kennen, genügt aber nicht, den Werth eines jeden von ihnen zu bestimmen. Man kann indess mittelst einer Hypothese, die sich nicht sehr von der Wahrheit zu entfernen scheint, Werthe dieser Coëfficienten daraus erhalten, die sich wirklich den sicheren Werthen sehr nähern, welche ich weiterhin beibringen werde, und zu deren Bestimmung ich alle Data der bisher über diesen Gegenstand angestellten Versuche benutzt habe.

In der That kann die Gleichung (J) unter die Form gebracht werden:

$$K = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)(1 + \alpha')}{2n\left(1 + \frac{\lambda\varphi_1}{2n}\right)}$$

Allein man kann bemerken, daß dieser Ausdruck von  $K$ , nach dem präsumirten Werth von  $\alpha'$  und dem bekannten Werth von  $\frac{\lambda\varphi_1}{2n}$ , nur um eine fast unmerkliche GröÙe abzuweichen scheint von dem vereinfachten Ausdruck

$$K = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n}$$

Nimmt man hypothetisch diese beiden Ausdrücke von  $K$  als gleich an, so hat man:

$$\frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n} = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)(1 + \alpha')}{2n\left(1 + \frac{\lambda\varphi_1}{2n}\right)}$$

was sogleich giebt

$$\alpha' = \frac{\lambda\varphi_1}{2n} = -0,000005$$

Auf dieselbe Weise findet man

$$\alpha = \frac{\lambda\varphi}{2n} = +0,000027$$

Allein aus diesen beiden letzten Ausdrücken ergibt sich

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\varphi}{\varphi_1}$$

eine Relation, zu welcher man auch mittelst der Gleichung (A) gelangt, wenn man das Verhältniß zwischen den zwei, den beiden Ausdehnungscoëfficienten entsprechenden Fransenverschiebungen aufsucht, in der Voraussetzung, daß  $n' = n$ , d. h. die Veränderung des Index durch die Wärme Null sey. Die obige Hypothese kommt also auf die Annahme zurück, daß die Wärme den ordentlichen Index nicht verändere, was zwar nicht strenge richtig zu seyn, aber doch der Wahrheit sehr nahe zu kommen scheint. Diefß erklärt, wie man auf diese Weise zu Werthen von  $\alpha$  und  $\alpha'$  gelangt, die sich wenig von denen entfernen, die man durch eine sichere Methode erhält. Diese letzteren waren es, welche wir oben bei Berechnung der Versuche anwandten.

3. Um die beiden Ausdehnungscoefficienten  $\alpha$  und  $\alpha'$  mit möglicher Genauigkeit zu erhalten, nehme man wiederum die Gleichung (H)

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+1\varphi}{2n+1\varphi_1}$$

welche aus den Gleichungen (D), (C) und (B) abgeleitet ist.

Die erste Unbekannte  $\alpha$  ist immer der Ausdehnungscoefficient des Kalkspaths für  $1^\circ$  in Richtung der Axe; und die zweite  $\alpha'$  der Ausdehnungscoefficient desselben für  $1^\circ$  winkelrecht zur Axe;  $n$  ist der ordentliche Index für die umgebende Temperatur (angenommen  $18^\circ$ ),  $\varphi$ , die Anzahl der verschobenen ordentlichen Fransen bei einer der Axe parallelen Platte und  $\varphi_1$  bei einer zur Axe winkelrechten Platte, beide 1 Millimeter dick und  $1^\circ$  erwärmt. Man muß bemerken, daß diese Gleichung das Resultat der Elimination von  $n'$  ist, und repräsentirt, was der ordentliche Index bei einer Erwärmung von  $1^\circ$  wird; sie ist also unabhängig von dem unbekannten Werth des modificirten Index; allein sie schließt die oben erwähnte Bedingung ein, d. h. daß die Modification des Indexes identisch sey in den beiden betrachteten Richtungen. Klar ist, daß man die Werthe der beiden Unbekannten  $\alpha$  und  $\alpha'$  aus dieser Gleichung nur dann herleiten kann, wenn man noch eine andere, davon verschiedene Relation hinzufügt; allein man kann diese Hilfsrelation von mehreren früher angestellten Versuchen entnehmen, welche mit einer genügend erscheinenden Genauigkeit den Werth des Verhältnisses  $\frac{\alpha}{\alpha'}$  geben, und diese zweite Relation, hinzugefügt zu der vorherigen, reicht hin, die Werthe der beiden Unbekannten  $\alpha$  und  $\alpha'$  zu bestimmen. Folgendes sind die Data, mit welchen man den Werth des Verhältnisses  $\alpha:\alpha'$  festsetzen konnte.

Zunächst findet man, wie schon gesagt, in der erwähnten Abhandlung des Hrn. Mitscherlich die Elemente dreier Bestimmungen der hier mit  $K$  bezeichneten GröÙe, d. h. der Differenz  $\alpha - \alpha'$ :



1. Durch Differential-Dickenmessungen an einer zur Axe parallelen und einer zu ihr winkelrechten Platte mittelst des Sphärometers 0,0000321

2. Durch die mit dem Goniometer gemessenen Veränderungen des stumpfen Rhomboëderwinkels 0,0000326

3. Durch die gleichfalls mit dem Goniometer gemessenen Veränderungen des scharfen Winkels 0,0000358

Mittlerer Werth von  $\alpha - \alpha'$  0,0000335

Ueberdies enthält dieselbe Abhandlung noch eine Bestimmung des Coëfficienten  $\alpha'$  mittelst des Sphärometers durch Differentialmessungen zwischen Glas und einer der Axe parallelen Kalkspathplatte. Der aus den Angaben dieser Beobachtung hervorgehende Werth ist  $\alpha' = -0,00000557$ .

Diese Zahlen zusammengefasst, führen sämtliche Bestimmungen des Hrn. Mitscherlich <sup>1)</sup> zu dem Verhältniß

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5,014.$$

1) Es giebt noch eine andere Angabe über die Ausdehnung des Kalkspaths, aber sie scheint zu unsicher zu seyn, als daß man sie bei diesen Rechnungen zulassen könnte. In der That haben Dulong und Hr. Mitscherlich versucht, die kubische Ausdehnung dieses Körpers dadurch zu bestimmen, daß sie Stücke desselben in das Quecksilber eines Gewichtsthermometers brachten, und die Volumänderung berechneten nach der durch die Wärme aus diesem Instrument ausgetriebenen Gewichte Quecksilber. Die kubische Ausdehnung für  $1^\circ$  wäre nach diesen Versuchen 0,0000196, während man aus der Gesamtheit der übrigen Messungen von Hrn. Mitscherlich nur 0,0000168 und aus meinen Versuchen nur 0,0000162 findet. Endlich ist nach den in dieser Abhandlung als das Resultat aller bekannten Beobachtungen (mit Ausnahme der vorhergehenden) angenommenen Werthen von  $\alpha$  und  $\alpha'$  der Coëfficient der kubischen Ausdehnung des Kalkspaths für  $1^\circ = 0,00001614$ .

Es ist zu vermuthen, daß das mit dem Gewichtsthermometer erhaltene Resultat aus mehreren Ursachen ungenau seyn könnte, z. B. wegen Unterschied in der Natur der Materie oder wegen einer gewissen Vereinigung ungleich orientirter Krystalle, besonders aber wegen zufälliger Anwesenheit einer kleinen Menge Luft, die sich aus einem Instrumente dieser Art, besonders wenn es einen fremden Körper von unregelmäßiger Oberfläche einschließt, immer schwierig in vollständiger Weise austreiben läßt. Da die Ausdehnung der Luft 227 Mal größer ist als die

Eine zweite Berechnung dieses Verhältnisses lässt sich aus Beobachtungen ableiten, die im Laufe dieser Untersuchungen unter ganz anderen Umständen gemacht wurden. In der That habe ich durch vergleichende Messungen mit dem Sphärometer an einer Glas- und einer der Axe parallelen Kalksteinplatte einen Werth für die Zusammenziehung erhalten, welche der Krystall winkelrecht gegen die Axe durch die Wärme erfährt. Dieser Werth ist der folgende

$$\alpha' = -0,00000531.$$

Entnimmt man andererseits aus den Beobachtungen der Fransenverschiebung den vorhin gefundenen Werth des Unterschiedes beider Ausdehnungen:

$$\alpha - \alpha' = 0,000032123$$

so erhält man mit diesen neuen Elementen einen zweiten Werth des gesuchten Verhältnisses

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5,049.$$

Nimmt man das Mittel aus diesen beiden sehr benachbarten Werthen, so hat man, als Endergebniss aller bisher über diese Gröfse gelieferten Erfahrungsdata

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5,03.$$

Man sieht, der Werth der Ausdehnung längs der Axe ist, sehr nahe fünf Mal so groß als der der Zusammenziehung winkelrecht auf der Axe. Man kann auch bemerken, dass, während die beiden Bestimmungen des obigen Verhältnisses genügend mit einander übereinkommen, dies nicht der Fall ist, mit den Werthen der beiden Coëfficienten selbst, wie sie aus den verschiedenen Versuchen hervorgehen. Diese letzteren Werthe scheinen in der That mit proportionalen Fehlern behaftet zu seyn, die wahrscheinlich von der Unsicherheit der Temperaturmessungen herrühren, und die einen sehr merklichen Einfluss auf den absoluten Werth der Ausdehnung haben. So sieht man, dass eine sehr kleine an der Oberfläche der Krystalle haften gebliebene Menge derselben hinreicht, einen beträchtlich zu großen Coëfficienten zu verursachen.

Werth dieser beiden Gröſſen haben, ohne das Verhältniſſe derselben merklich zu ändern.

Setzt man  $\varphi = 5,03$ , so hat man also

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -\varphi$$

allein andererseits hat man auch die obige Gleichung

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1}$$

Aus diesen beiden Gleichungen zieht man für die beiden Unbekannten  $\alpha$  und  $\alpha'$  die Ausdrücke:

$$\alpha = \frac{\lambda\varphi(\varphi - \varphi_1)}{2n(\varphi + 1) + \lambda(\varphi + \varphi_1)}$$

$$\alpha' = -\frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n(\varphi + 1) + \lambda(\varphi + \varphi_1)}$$

Allein da das Glied  $\lambda(\varphi - \varphi_1)$  sehr klein ist gegen das Glied  $2n(\varphi + 1)$ , so können diese beiden Ausdrücke ohne merkliche Fehler auf die einfacheren Formen gebracht werden:

$$\alpha = \frac{\lambda\varphi(\varphi - \varphi_1)}{2n(\varphi + 1)}$$

$$\alpha' = -\frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2n(\varphi + 1)}$$

Es erübrigt nur noch die numerischen Rechnungen auszuführen; man erhält dadurch für die beiden Ausdehnungscoëfficienten des Kalkspaths für  $1^\circ$  die folgenden Werthe, deren Unsicherheit erst bei der 7. Decimalstelle anzufangen scheint

In Richtung der Axe  $\alpha = +0,000026796$

Winkelrecht zur Axe  $\alpha' = -0,000005327$ .

Mehre der in dieser Arbeit beigebrachten Resultate könnten zu gewissen interessanten Folgerungen in Bezug auf die innere Constitution der Körper führen, indem man die Zahlen, welche die von der Wärme bewirkten Ausdehnungen messen, vergleiche mit denen, welche die Natur und Intensität der Modificationen des Lichts bei seinem Durchgang durch erwärmte Körper kennen lehren. Allein diese Betrachtungen würden sich für jetzt nur auf eine gewisse

Anzahl zu vereinzelter Thatsachen stützen, um wohl gesichert zu seyn, und es schien daher besser, diese Art von Studium auf mehre andere durchsichtige Körper, besonders doppelt-brechende Krystalle auszudehnen, und dabei vor allem eins der wichtigsten Elemente bei diesen Untersuchungen, nämlich die Wärme-Ausdehnung der Substanzen, mit großer Genauigkeit zu bestimmen, was wie ich hoffe mir gelingen wird.

VIII. *Ueber einige Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse sowie zur Darstellung von Schwefelverbindungen; von Dr. A. Froehde.*

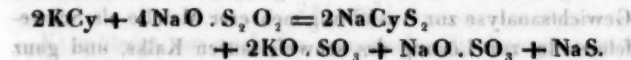
Das unterschwefligsaure Natron findet bekanntlich nicht allein in der Technik zur Darstellung von Farben und zur Lösung mancher Silberverbindungen, sondern auch in der Gewichtsanalyse zur Ausfällung mehrerer Metalle als Schwefelmetalle, zur Lösung des schwefelsauren Kalks, und ganz besonders in der Maafsanalyse zur Bestimmung des Iods, und wie Scheerer<sup>1)</sup> gezeigt hat, auch des Eisens, Chroms, der Manganoxyde, des Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Palladiums, Platins, Goldes, ferner des Chlors, Broms, Cyans, Schwefelwasserstoffs, der Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorsäure usw. eine ausgedehnte Anwendung, sodaß dieses maafsanalytische Reagens sich als das universellste von allen erweist. Aber nicht nur auf nassem, auch auf trockenem Wege kann das unterschwefligsaure Natron zur Aufschliessung, zur Darstellung von Schwefelverbindungen, zur Vermittelung von Reactionen, zur analytischen Trennung, mit einem Wort in alle den Fällen, wo man eine Mischung von Schwefel und kohlensaurem Alkali anwendet, zweck-

1) Lehrbuch der Chemie Bd. I.

mäßig benutzt werden, wie nachfolgende Versuche beweisen, von denen ich die über Cyankalium, obgleich nicht die ersten, zunächst beschreibe.

Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Cyanverbindungen beim Erhitzen.

Erhitzt man Cyankalium mit unterschwefligsaurem Natron, so schmilzt letzteres so lange, bis es entwässert ist, während ersteres ungelöst bleibt; nach der Entwässerung des unterschwefligsauren Alkalis tritt gegenseitige Einwirkung beider Salze ein, die Masse bräunt sich etwas, der grössere Theil des Cyans tritt mit dem Schwefel der unterschwefligen Säure in Verbindung und bildet Schwefelcyannatrium, während anfangs Cyan und zuletzt Schwefel sich verflüchtigt. Man erhält daher nie die ganze Menge des Cyans als Schwefelcyan, die sich noch vermindert, wenn man die Masse an einer Stelle zu stark erhitzt, wodurch sich Schwefelcyan zersetzt; ist die Hitze dagegen zu schwach, so bleibt unterschwefligsaures Alkali unzersetzt. Der regelrechte Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.



1,505 (1 Aeq.) Cyankalium und 5,733 (2 Aeq.) krytallisirtes unterschwefligsaures Natron gaben 1,243 Schwefelsäure = 1,35 Aeq., annähernd die der Gleichung entsprechende Menge.

Nimmt man weniger unterschwefligsaures Natron als die Gleichung verlangt, so erhält man nicht nur weniger Schwefelcyan, sondern auch weniger schwefelsaure Alkalien.

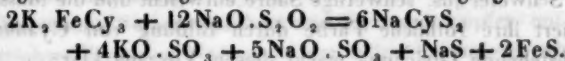
0,951 Cyankalium (1 Aeq.) und 3,121 (1,72 Aeq.) unterschwefligsaures Natrum lieferten 0,076 Schwefelsäure und 0,588 Schwefelcyannatrium; letzteres ergab noch 0,0275 Kaliumplatinchlorid, welche 0,007 unzersetzen Chlorkaliums entsprechen. Obgleich sich an einer Stelle das gebildete Schwefelcyannatrium schon zersetzte, war die Einwirkung der beiden Salze nicht vollständig, indem außer

unzersetztem Cyannatrium auch unterschweflige Säure unzersetzt geblieben war. Dafs hierbei nicht alles Cyan als Schwefelcyan gewonnen wird, in diesem Falle nicht ganz  $\frac{2}{3}$ , ist auch von der Gewinnung des Schwefelcyans durch Erhitzen des Cyankaliums mit Schwefel bekannt.

Das Schwefelcyan wurde, wie in den folgenden Fällen, durch Alkohol ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr auf Eisenchlorid reagirte, die Lösung eingedampft getrocknet und gewogen, hierauf bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und nochmals gewogen. Zur Bestimmung des Kalis wurde das durch Alkohol ausgezogene Schwefelcyannatrium mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eingedampft, die Salzmasse bis zur Zerstörung des Schwefelcyans erhitzt, in Wasser gelöst und im Filtrat das ausgezogene Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt.

Mischt man Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium, mit unterschwefligsaurem Natron und erhitzt die Mischung, so tritt nach dem Entwässern Zersetzung ein; die Masse wird schwarz und teigig, es bildet sich Schwefeleisen und Schwefelcyannatrium neben schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium. Bei zu grossem Zusatz von unterschwefligsaurem Natron verdampft der überschüssige Schwefel oder brennt beim Zutritt der Luft; steigert man die Hitze zu hoch, so zersetzt sich das gebildete Schwefelcyannatrium.

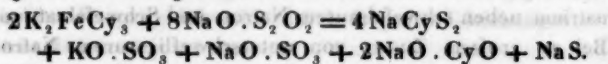
Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



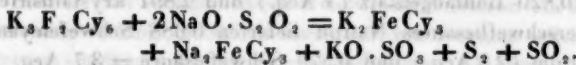
0,820 Blutlaugensalz (1 Aeq.) und 2,891 krystallisirtes unterschwefligsaures Natron lieferten 0,688 Schwefelcyannatrium (2,2 Aeq.) und 0,579 Schwefelsäure = 3,7 Aeq.

Die erhaltenen Mengen der Zersetzungsprodukte entfernen sich etwas von den berechneten; da es sich aber kaum vermeiden läfst, dafs, wenn man alles unterschwefligsaure Natron bis zur Zersetzung erhitzt etwas Schwefelcyan, zerstört wird, welches reducirend auf die schwefelsauren Salze wirkt, so stehen wohl ganz übereinstimmende Resultate nicht zu erwarten. Ich habe aus diesem Grunde, und weil der

folgende Versuch mit Kaliumeisencyanid gleiche Verhältnisse ergibt, weitere quantitative Versuche unterlassen. Eine andere einfache rationelle Formelgleichung liefs sich nicht finden. Vorbergebende Versuche hatten ergeben, dafs bei unzureichenden Mengen des Natronsalzes Kohlensäure erhalten wird, da Kalkwasser, welches sich an der Stelle der Schwefelsäure in den bekannten Gewichts-differenz-Kohlensäureapparat befand, durch die entweichende, mit Salzsäure freigemachte Kohlensäure zuerst getrübt und durch mehr Kohlensäure wieder klar wurde <sup>1)</sup>. Die Kohlensäure rührte offenbar von zersetzter Cyansäure her; denn die mit Wasser ausgezogenen Produkte entwickelten, mit Kalihydrat erwärmt, Ammoniak, welches an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe weifse Nebel bildete. Von Cyansäure war auch das durch Alkohol ausgezogene Schwefelcyankalium nicht frei, indem es mit verdünnter Schwefelsäure schwach brauste und den stechenden Geruch zersetzter Cyansäure entwickelte. Es läfst sich die Bildung der Cyansäure durch folgende Gleichung erklären:



Wenn man Kaliumeisencyanid, Ferridecyankalium mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, so trübt sich die Masse, sobald das unteschwefligsaure Salz schmilzt; es scheidet sich Schwefel aus, schweflige Säure entweicht und die Masse verliert ihre röthliche Farbe durch Bildung von Cyanür. Nachstehende Gleichung macht diesen Vorgang klar:



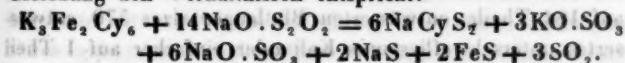
Nach dem Entwässern schwärzt sich die Masse durch Bildung von Schwefeleisen und das Cyan verbindet sich

- 1) Dieser Geissler'sche Apparat läfst sich sehr bequem in der angegebenen Weise zum Nachweis der Kohlensäure benutzen, die an Kalk gebunden noch zu weiteren Versuch dienen kann, wenn Trübung und Wiederklarwerden der Kalklösung noch nicht hinreichende Beweiskraft haben sollte.



mit dem Schwefel der unterschwefligen Säure zu Schwefelcyan.

0,693 Kaliumeisenecyanid (1 Aeq.) und 3,095 (14 Aeq.) krystallisirtes unterschwefligsaures Natron lieferten 0,916 durch Alkohol ausziehbare Produkte, hauptsächlich Schwefelcyannatrium, welche mit Salzsäure schwach brausten und mithin etwas Cyansäure enthielten, und 0,635 Schwefelsäure. Das mit Alkohol ausgezogene Produkt gab 0,091 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,123 unzersetztem Kaliumeisenecyanid. Zieht man dieses von der angewandten Menge ab, so kommen auf 1 Aeq. Kaliumeisenecyanid 9,1 Aeq. Schwefelsäure und 5,6 Schwefelcyannatrium, sodafs folgende Gleichung den Verhältnissen entspricht:



Das gebildete Schwefeleisen enthielt nur 57,0 Proc. Eisen, war also nicht Zweifach-Schwefeleisen, sondern nahezu  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , welches nach dem Glühen des Zweifach-Schwefeleisens zurückbleibt.

**Berlinerblau** ( $\text{Fe}_3\text{Cy}_6$ ) und **Turnbullsblau** ( $\text{Fe}_3\text{Cy}_6$ ) mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, zersetzen sich ebenfalls leicht; es entsteht neben schwefelsaurem Alkali, Schwefeleisen und Schwefelcyannatrium, die man beide durch Wasser trennen kann.

Von den übrigen Cyanverbindungen wurden nur noch **Cyansilber**, **Ferrocyan Silber** und **Ferrocyan kupfer** mit unterschwefligsaurem Natron in der Hitze behandelt; wie zu erwarten stand, bildeten sich die entsprechenden Schwefelmetalle und Schwefelcyannatrium neben den Zersetzungsprodukten des unterschwefligsauren Natrons.

**Darstellung von Schwefelcyannatrium und Schwefelcyan Kalium** vermittelst unterschwefligsauren Alkalis.

Die leichte Zersetzbarkeit der Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron liefert eine Methode Schwefelcyannatrium darzustellen.

Man nimmt 211 Theile Blutlaugensalz und 744 krystallisirtes unterschwefligsaures Natron oder einfacher auf 1 Theil des ersten Salzes 3,5 des letzteren, entwässert, wobei zugleich vermöge der Capillarität gegenseitige Durchdringung beider Salze bewirkt wird, und erhitzt in einer Porcellanschale bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure, zieht das Schwefelcyan durch heißen Alkohol aus, indem man die Masse noch teigig aus der Schale bringt oder so lange stehen läßt, bis sie durch Wasseranziehung feucht geworden ist, oder man behandelt die erkaltete Masse mit kochendem Wasser und gewinnt das Schwefelcyan durch Krystallisation.

Zur Darstellung des Schwefelcyankaliums nimmt man auf 184 Theile entwässerten Blutlaugensalzes 570 entwässertes unterschwefligsaures Kali oder einfacher auf 1 Theil des ersteren 3 Theile des letzteren und verfährt wie bei der Darstellung des Schwefelcyanatriums.

Reaction auf Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron.

Die leichte Bildung von Schwefelcyan durch Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Cyanverbindungen in der Hitze giebt ferner eine sehr empfindliche Reaction auf Cyan an die Hand, wodurch sich feste lösliche oder unlösliche Cyanverbindungen ebenso scharf erkennen lassen, als Cyanwasserstoffsäure in Flüssigkeiten durch Bildung von Schwefelcyanammonium mittelst Schwefelammoniums nach der trefflichen Liebig'schen Methode.

Zur Nachweisung des Cyans in seinen festen Verbindungen verfährt man am einfachsten und schnellsten in folgender Weise.

Man hält einen, mit einem Ohr versehenen Platindraht in eine Flamme, berührt damit einen kleinen Krystall von unterschwefligsaurem Natron, der ungefähr so groß ist, wie das Ohr des Drabtes, in der Weise, daß der Krystall daran haftet, da er zu schmelzen anfängt, und hält so lange über die Flamme, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht. Bringt man nun eine kleine Probe,

um nicht zu sagen ein Stäubchen, der auf Cyan zu prüfenden Substanz auf das entwässerte unterschwefligsaure Natron und erhitzt eine kurze Zeit in der Flamme, bis sich Schwefelcyan gebildet, so entsteht, falls Cyan vorhanden ist, wenn man mit der im Oehr des Platindrahts befindlichen Masse in einige Tropfen Eisenchlorid taucht, um den Draht eine *intensive blutrothe Färbung*, die sich allmählich über das ganze Eisenchlorid ausbreitet. Selbstverständlich wird der Draht durch Bildung von Schwefelplatin etwas angegriffen; indess kann man ihn bei einiger Vorsicht lange brauchen, ehe er zerbricht. Verfährt man in dieser Weise, so kann wohl kaum der Fall eintreten, daß unterschwefligsaures Natron unzersetzt bliebe, und mit Eisenchlorid die bekannte *intensive violette Färbung* der unterschwefligen Säure gäbe, aber diese selbst vorausgesetzt, würde wohl kaum eine Verwechslung möglich seyn, da sich die Lösung bei der Gegenwart von unterschwefliger Säure unter Bildung von Eisenchlorür entfärbt, während blutrothe Färbungen des Eisenchlorids durch Schwefelcyansalze erst nach Zusatz von Wasser verschwinden. Die Reaction kann, wenn man nicht genau verfährt, namentlich bei kleinen Mengen, misslingen. Wenn man nämlich zu lange erhitzt, verbrennt das gebildete Schwefelcyan mit eigenthümlich rother sprühender Flamme, wie das beim Schwefel und Phosphor bekannt ist; die Flamme unterscheidet sich aber sehr deutlich von der blauen Flamme des brennenden Schwefels. Entfernt man daher, sobald der Schwefel zu brennen anfängt, die Probe von der Flamme, so hat man ein Misslingen nicht zu befürchten. Selbstverständlich kann man auch nach dieser Methode freie Blausäure nachweisen, indem man mit Natron oder Kali neutralisirt, eindampft, mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt und zu Eisenchlorid bringt.

Will man die Anwendung des Platindrahts vermeiden, so erhitzt man in einem Porcellantiegel oder in einer Proberöhre die auf Cyan zu prüfende Substanz mit der 4fachen Menge entwässerten unterschwefligsauren Natrons bis zur beginnenden Verflüchtigung des Schwefels, löst die

Masse in Wasser und filtrirt von den ungelösten Schwefelmetallen ab. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit, falls man es mit einer Chlorverbindung zu thun hat, blutroth.

Zur Feststellung der Empfindlichkeit und der Tragweite der Reaction wurden kleine Mengen Cyankalium, Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Cyansilber, Ferrocyansilber, Ferrocyankupfer, Berlinerblau, Turnbullsblau im Platinöhr auf die beschriebene Weise geprüft; immer trat, falls die Erhitzung nicht so lange gedauert hatte, daß das gebildete Schwefelcyan verbrannte, beim Eintauchen des Platin drahts in concentrirtes Eisenchlorid die blutrothe Färbung ein.

Nach dieser Methode läßt sich, worauf noch besonders hingewiesen seyn mag, *Cyansilber* von Chlor-, Brom-, Iodsilber unterscheiden oder neben ihnen erkennen.

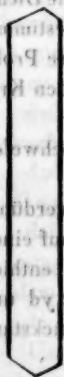
### VIII. *Schaumkalk von Lengefeld bei Blankenhain; von E. E. Schmid.*

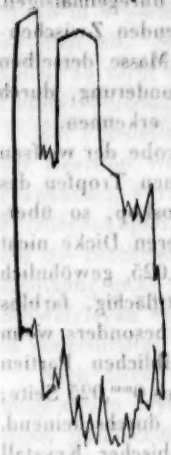
Die Chaussee von Weimar nach Rudolstadt führt jenseits des Dorfes Lengefeld über eine Höhe hinweg, deren Abdachung nach Süden und Osten eine bemerkbare Kante und darunter eine allmählich sich verflächende Terrasse bildet, wie sie im Allgemeinen an allen den Stellen des thüringer Beckens vorkommen, welche von den unter einer dünnen Decke der untersten Schichten des oberen Muschelkalk austreichenden Schichten des mittleren Muschelkalks eingenommen werden. Am oberen steileren Theile dieser Abdachung, südöstlich von Lengefeld, fand ich die Schichten des mittleren Muschelkalks, so wie sie in einer weiten Erdgrube entblößt waren, eigenthümlich entwickelt. Sie bestanden aus einem sehr weichen Mergel, zwischen dem eine schneeweiße Einlagerung schon aus der Ferne bemerk-

bar war. Die Form der Einlagerung in unregelmäßigen, vielfach sich zertrümmernden und vertheilenden Zwischen-Schichten erinnerte sofort an Gyps; die Masse derselben gab sich durch ihre faserig-blättrige Absonderung, durch Farbe und Seidenglanz als Schaumkalk zu erkennen.

Rührt man eine möglichst mergelfreie Probe der weissen Einlagerung in Wasser auf und bringt einen Tropfen des milchig getrübbten Wassers unter das Mikroskop, so übersieht man Bruchstücke schmaler Leisten, deren Dicke nicht wahrnehmbar, deren Breite selten über  $0^{\text{mm}},025$ , gewöhnlich viel geringer ist; sie sind vollkommen glattflächig, farblos und durchsichtig. Dazwischen finden sich, besonders wenn die untersuchte Probe von härteren, gelblichen Partien durchzogen war, Rhomboëder von mindestens  $0^{\text{mm}},025$  Seite; diese sind rauhfächig, gelblich und nur durchscheinend. Nur einmal fiel mir ausserdem ein rhombischer Krystall von der mittleren Grösse der Rhomboëder auf.

Lässt man eine möglichst reine Probe langsam in Wasser zergehen und schwemmt sie vorsichtig ohne heftiges Schütteln und rasches Umrühren in Wasser auf, so zeigen sich nur die Leisten wie in nebenstehender Figur von oft recht beträchtlicher Länge, begrenzt ausser durch die langen Seiten-Kanten durch eine oder zwei schräge End-Kanten. Im Vergleich zu diesen End-Kanten erscheinen die Seiten-Kanten als dunkle Säume, und deuten dadurch eine Abschärfung an. Die Seiten-Kanten verlaufen nicht vollkommen, parallel zu einander, sondern neigen sich von der Mitte aus gegen die Enden etwas zusammen, so, dass die schmalsten Leisten mit einer Spitze endigen. Mitunter glückt es eine Reihe von Leisten, wie in umstehender Figur, auf den Objectträger zu bringen, die mit ihren breiteren Mitteln zusammenhängen und an den schmälern Enden alle drei oben beschriebene Formen zeigen. Bei der Schmalheit der End-Kanten und bei der wenn auch schwachen Krümmung der





Seiten-Kanten ist es schwer, die Winkel zwischen ihnen zu messen und wenn ich dieselben zu  $144^\circ$  und  $127^\circ$  — wie sie bei dem Gyps eigenthümlich sind — angebe, so sind das ungefähre Mittel, von denen die einzelnen mittelst eines Ocular-Goniometers ausgeführten Messungen oft um mehrere Grade abweichen.

Versieht man das Mikroskop mit einer polarisirenden Vorrichtung, so zeigen die Leisten wegen ihrer geringen Dicke außer Weiß und Schwarz nur Blau und Gelb, selten Roth der ersten Ordnung; jede einzelne Leiste zeigt übrigens über ihre ganze Oberfläche dieselbe Farbe und erweist sich als optisch homogen.

Mittels eines eingerichteten Pyknometers wurde die Dichte einer größeren, möglichst reinen Probe zu 2,825 bestimmt.

Zur chemischen Untersuchung wurde eine größere Probe durch Schlämmen von den gröberen rhomboëdrischen Krystallen und vom Mergel möglichst gereinigt.

Das Schlamm-Wasser hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen.

Das abgeschlammte feine Pulver löste sich in verdünnter Salzsäure rasch unter lebhaftem Aufbrausen bis auf einen sehr geringen thonigen Rückstand. Die Lösung enthielt neben Kalkerde nur Spuren von Talkerde, Eisenoxyd und Thonerde, welche muthmaßlich wie der thonige Rückstand aus beigemengtem Mergel herrühren.

Dennoch kann man nicht zweifelhaft seyn, das Mineral als Schaumkalk anzusehen, und ferner diesen Schaumkalk als eine Pseudomorphose des Kalkspaths nach den Formen des Gypses zu deuten. Diese Deutung stimmt mit den geognostischen Verhältnissen gut überein. Der mittlere Muschelkalk des thüringer Beckens enthält mitunter schon an dessen Rand Einlagerungen von Gyps, welche gegen die

Mitte mächtiger werden und in der Mitte selbst mit Anhydrit und Steinsalz verbunden sind.

Der Schaumkalk von Lengfeld ist deshalb nicht ohne Interesse, weil er beweist, daß nicht aller Schaumkalk die von G. Rose angegebene Dichte, von nahe 3 besitzt, und sich auch sonst wie Aragonit verhält.

**IX. Ueber das gegenseitige Verhältniß des Gay-Lussac'schen Gesetzes zu dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze;**  
**von L. Cohen Stuart,**

Lehrer an der K. Ingenieur-Akademie zu Delft.

Die Beobachtung der Gase deutet auf einen Gränzzustand hin, bei welchem gewisse einfache Gesetze gelten, denen die sogenannten permanenten Gase schon nahe folgen. Zu diesen Gesetzen für die ideellen Gase gehören:

daß die Dichtigkeiten, bei gleicher Temperatur, sich verhalten wie die Drucke: Mariotte'sches Gesetz;

daß der Ausdehnungs-Coëfficient für alle derselbe ist: Gay-Lussac'sches Gesetz;

daß die Wärme, welche von dem Gase, bei Ausdehnung in unveränderter Temperatur, aufgenommen wird, dem Aequivalente der ausgeübten äußeren Arbeit gleich ist: Mayer'sches Gesetz.

Um die allgemeinen Grundformeln, welche die beiden bekannten Hauptsätze der mechanischen Wärmelehre, (nach Clausius »der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit« und »der Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen«) in ihrer Anwendung auf die Zustands-Veränderungen irgend eines elastischen Körpers, dessen Zustand durch den Werth zweier der drei Größen, Dichte, Spannung und Temperatur, bestimmt wird, ausdrücken, von spe-



cieller Anwendung auf die Theorie der ideellen Gase machen zu können, muß man von kennzeichnenden Eigenschaften dieser letzteren, welche man durch die Beobachtung für genügend erwiesen halten darf, ausgehen. Man hat dann immer das vereinigte Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, und zu gleicher Zeit entweder das Mayer'sche Gesetz, oder irgend Eins gewählt, welches bei anderer Ausdrucksweise, im Grunde der Sache, die nämliche Bedeutung hat.

Die Wahl dieses Ausgangspunktes scheint mir zu gleicher Zeit die Folge und die Ursache des Umstandes zu seyn, daß eine Wahrheit, welche doch auf der Hand liegt, und wohl die Aufmerksamkeit verdient, unbemerkt, oder wenigstens so viel mir bekannt ist, unveröffentlicht geblieben ist.

Jene Wahrheit ist: daß das Gay-Lussac'sche Gesetz eine nothwendige Folge ist von dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze, und den zwei Hauptsätzen der mechanischen Wärmelehre.

Diese nothwendige Abhängigkeit scheint mir ein merkwürdiges Resultat der mechanischen Wärmelehre zu seyn, und zeigt, daß man, bei der Anwendung dieser Lehre auf die ideellen Gase, die Definition dieser letzteren von einer überflüssigen Bedingung freimachen kann; nämlich dadurch, daß man sie bloß auf das Mariotte'sche und das Mayer'sche Gesetz zurückführt. Diese beiden letzteren Gesetze scheinen mir zur Feststellung jener Definition vorzüglich geeignet, und unter allen den Resultaten directer Beobachtung, vielleicht am nächsten und am einfachsten mit dem Wesen der Gase zusammenzuhängen.

Daß aus dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze, das Gay-Lussac'sche folgt, liegt, genau genommen, schon in der Formel  $C = A(a + t)$ , welche Clausius für die allgemeine Carnot'sche Temperatur-Function gefunden hat, wenn sie in Verbindung gestellt wird mit den eigentlichen Praemissen von welchen er ausging. Die folgende Anweisung, welche von der Art, wie die Tem-

peratur gemessen wird, durchaus unabhängig ist, ist jedoch mehr geeignet die Sache in das wahre Licht zu stellen.

Wenn eine gewisse Quantität eines elastischen Körpers der in seiner ganzen Ausdehnung die nämliche Spannung  $p$  und Temperatur  $t$  hat, ein Volum  $v$  einnimmt, so wird die Wärmemenge, welche erfordert wird, damit dieser Körper unter dem äußeren Druck  $p$ , eine Volumenänderung  $d v$  und eine Temperaturänderung  $d t$  erleide, vorgestellt werden können durch:

$$d \varphi = M d v + N d t.$$

Der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre wird dann bekanntlich ausgedrückt durch:

$$d U = d \varphi - A p d v \quad (I)$$

worin  $d U$  die Wärme vorstellt, welche zur Temperaturänderung und zur inneren Arbeit angewendet ist, und  $\frac{1}{A}$  das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit ist.

Der zweite Hauptsatz wird ausgedrückt durch

$$\left( \frac{d p}{d t} \right) = \frac{1}{C} \quad (II)$$

worin  $C$  die bekannte Carnot'sche Temperatur-Function.

Der allgemeine Ausdruck für den Ausdehnungs-Coëfficienten ist  $\alpha = \left( \frac{d v}{d t} \right)_{p_0}$ , worin  $\left( \frac{d v}{d t} \right)$  der partielle Differential-Quotient, in Bezug auf  $t$ , von dem Volumen  $v$ , dieses betrachtet als Function von  $t$  und  $p$ ;  $v_0$  ist das Volumen bei der nämlichen Spannung und bei einer willkürlich angenommenen constanten Temperatur  $t_0$ . Dieser Ausdehnungscoëfficient muß also im Allgemeinen als eine Function von  $t$  und  $p$  betrachtet werden.

Dafs ein Körper dem Mariotte'schen Gesetze folgt, kann ausgedrückt werden durch,  $p v = T \quad (I)$  worin  $T$  eine Temperatur-Function ist, deren Art noch unbestimmt bleibt. Folgt dieser nämliche Körper auch dem

Das Gesetz allgemein analytisch ausgedrückt werden kann

Mayer'schen Gesetze, so ist überdies für  $dt = 0$ ,  $d\varphi = A p dv$ , und also  $M = a \cdot p$  (2).

Aus (1) folgt  $\frac{T}{v} = p$ , und wenn man in Bezug auf  $t$  differentiirt, mit Beachtung von (1) und (2)

und mit Beachtung von (1)

und

$$T = R \cdot e^{\frac{1}{C} \int \frac{dt}{t}} = R \cdot \Theta \quad (3)$$

worin  $\Theta$  für  $e^{\frac{1}{C} \int \frac{dt}{t}}$  und  $R$  für den Werth von  $T$ , wenn  $t = t_0$ , geschrieben ist.

Aus (3) folgt in Verbindung mit (1)

also  $\left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{R}{p} \cdot \frac{d\Theta}{dt}$ , und weil für  $t = t_0$   $\Theta = 1$  ist,  $v_0 = \frac{R}{p}$  deshalb ist der Ausdehnungscoefficient

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)}{v_0} = \frac{d\Theta}{dt} = \frac{A}{C} \cdot \frac{1}{\Theta} = \frac{A}{C} \cdot \Theta \quad (4).$$

Wie aus der Bedeutung von  $A$ ,  $C$  und  $\Theta$  erhellt, ist dieser Werth von  $\alpha$  gänzlich unabhängig von den besonderen Eigenschaften, welche den Körper, der (1) und (2) entspricht, übrigens unterscheiden. Mit anderen Worten: für alle Körper, für welche das Mariotte'sche und das Mayer'sche Gesetz gelten, ist der Ausdehnungscoefficient die nämliche Temperatur - Function. Nun leuchtet ein, daß diese letztere gerade die Form ist, worin das Gay-Lussac'sche Gesetz allgemein analytisch ausgedrückt werden muß,

so lange man keine besondere Annahme in Bezug auf das Maass der Temperatur macht. Die oben genannte Function ist, so wie die Carnot'sche Function, nothwendig von diesem Maasse abhängig.

Der Werth von  $\alpha$  wird aus der Natur der Sache unabhängig von  $t$ , und also für alle Körper, welche (1) und (2) entsprechen, (d. h. für alle ideellen Gase, wenn man die vorgestellte Definition annimmt) die nämliche constante Grösse, sobald man, (was bei dem gewöhnlichen Luftthermometer schon annähernd der Fall ist) als das Maass der Temperatur die Volumenänderung, bei constantem Druck, von irgend einem der ideellen Gase insbesondere annimmt. Zu diesem Falle folgt aus  $d\Theta = \alpha \cdot dt$  (4), weil für  $t = t_0$   $\Theta = 1$  ist,  $\Theta = 1 + \alpha(t - t_0)$ , so dass man hat  $p\Theta = R(1 + \alpha(t - t_0))$ ,  $C = \frac{A\Theta}{\alpha} = A(\frac{1}{\alpha} + t - t_0)$ ; und für  $t_0 = 0$ ,  $p\Theta = R(1 + \alpha t)$  und  $C = A(\frac{1}{\alpha} + t)$ , also die bekannten Beziehungen.

Delft, im August 1862.

### X. Bemerkung zu Hrn. Foucault's Messung der Lichtgeschwindigkeit; von F. Place.

Gleichzeitig mit der von mir ausgesprochenen Vermuthung <sup>1)</sup>, das angewandte Mikrometer könne fehlerhaft gewesen seyn, erschien eine Mittheilung des Hrn. Foucault <sup>2)</sup>, in der sich am Schlusse das Zugeständniss: das Mikrometer sey in der That ungenau gewesen, dabei aber auch die Angabe eines Verfahrens findet, durch welches diese Ungenauigkeit unschädlich gemacht zu seyn scheint. Ich sage «scheint», denn in Wirklichkeit ist die von mir angedeutete Unsicherheit nicht minder vorhanden. Mag

1) Diese Ann., Bd. 118, S. 635.

2) Diese Ann., Bd. 118, S. 568.

Hr. Foucault die Verschiebung mit dem Mikrometer messen, wie ich geglaubt, und wie er anfänglich wirklich gethan, oder wag er sie *constant* halten, indem er den Abstand  $r$  veränderlich macht, jedenfalls muß er ihre Größe kennen; und da das Schzeichen das eigentliche Grundmaas ist, dabei aus einer Verschiebung von  $0,7^{\text{mm}}$  auf eine Länge von fast 300 Millionen Meter geschlossen wird, das zu Messende also über vierhunderttausendmillionen Mal so groß ist, wie der Maassstab, so ist klar, daß man die Verschiebung *sehr genau* kennen muß.

Weil man nun — wie ich in jener Notiz und in der darin citirten Dissertation angedeutet — die von Hrn. Froment « 1 Millimeter » genannte Länge des Schzeichens, bei allem Respect vor der Geschicklichkeit dieses Künstlers nicht ohne eine eigene, *sehr genaue* (und ziemlich mühsame) Prüfung auch wirklich als 1 Millimeter ansehen darf, von einer solchen Prüfung aber auch in der letzten Mittheilung des Hrn. Foucault nichts zu finden ist, so kann ich meine Besorgnisse über die Folgen der Ungenauigkeit des zu Grunde gelegten Maasses nicht aufgeben.

# XI. Einfarbiger Regenbogen; beobachtet von Dr. Mohr in Coblenz.

Am 25. Juni 1863 Abends  $8\frac{1}{2}$  Uhr ging die Sonne hinter leichtem Gewölk unter und bildete ein feuriges Abendroth. Ein allgemeiner Regen, der zugleich eintrat, erzeugte einen Regenbogen, der, weil die Sonne im Horizont stand, beinahe ein voller Halbkreis war. Der Regenbogen zeigte aber nur die rothe und sonst keine Spur anderer Farben. Da das erzeugende Licht nicht, wie in der Sonne, gesammelt, sondern sehr breit war, so war auch nur die äußere Begränzung des Regenbogens scharf, dagegen war der ganze

innere Raum leicht roth gefärbt, von dem Bogen ab an Intensität abnehmend. Der zweite Regenbogen war stellenweise auch sichtbar, ebenfalls nur roth, aber schwächer, und zwischen beiden das bekannte schwarze Band. Wegen der Einfarbigkeit des Lichtes konnte am zweiten Regenbogen die Umkehr der Ordnung nicht wahrgenommen werden.

Ein Regenbogen von dem Licht ein Wolke erzeugt, ist bereits in diesen Annalen (Bd. 53, S. 223) registriert worden, allein er war farbig von dem weissen Lichte der Wolke. Von einem einfarbigen Regenbogen fand ich noch keine Angaben. Die Erklärung bietet keine Schwierigkeit dar. Die Erscheinung ist nur merkwürdig, weil sie, wie der Mondregenbogen auf dem Rütli, so lange auf sich warten läßt, ehe sie einmal eintritt.

## XII. Leuchtende Wolken;

von J. Schneider in Düsseldorf.

1. Am Abend des 14. December 1862 wurde in Düsseldorf ein Nordlicht beobachtet, welchem mehre Tage anhaltende starke Stürme mit Platzregen, und am 20. desselben Monats Morgens zwischen 5 und 6 Uhr ein von Hagel begleitetes sehr heftiges Gewitter nachfolgte; erst am Abend des letztgenannten Tages zwischen 5 und 6 Uhr hörte der Sturm gänzlich auf, der Himmel gewann allmählich ein ganz verändertes Ansehen, indem die dunklen Regenwolken fast völlig verschwanden, und statt ihrer sich dünnes cirrusartiges Gewölk heranzog, durch welches die Sterne meistens gut sichtbar waren. *Dieses Gewölk leuchtete an verschiedenen Stellen mehr oder minder stark mit weislichem Lichte.* Gegen 9 Uhr hatte sich dasselbe schleier-

artig über den ganzen Himmel verbreitet, und zeigte eine allgemeine Erleuchtung, die, stets zunehmend, bis nach Mitternacht anhaltend beobachtet wurde; gegen 3 Uhr Morgens fing das Gewölk an dichter zu werden, die Dunkelheit nahm zu, und es fiel ein sanfter Regen. Beachtenswerth hierbei ist das Auftreten des leuchtenden Gewölkes gleichzeitig mit dem gänzlichen Aufhören des Sturmes, gerade wie am 26. April desselben Jahres <sup>1)</sup>), wo gleichfalls mit dem Abzug des Gewitters leuchtende Wölken auftraten, die mit den vorgenannten in ihrer Consistenz und der Farbe des Lichtes ganz übereinkamen <sup>2)</sup>).

Bei dieser Gelegenheit möge eine ältere hiehergehörige Beobachtung nicht unerwähnt bleiben:

2. Am 2. October 1851, Abends um 8½ Uhr, zeigten sich am nordwestlichen Horizonte von Emmerich zwei rothe Wolkenstreifen von ungleicher Gröfse, während im Norden ein schwacher, verwaschener rother Lichtschein sichtbar war. Zu gleicher Zeit entstand am nordwestlichen Horizonte ein plötzliches Aufleuchten, ganz ähnlich dem Wetterleuchten, welches auf ein entferntes Gewitter um so mehr hinzudeuten schien, als schon während des Tages, bei windigem Wetter, einzelne gewitterartige Wolken erschienen waren. Gleich nach dem Wetterleuchten verschwanden die obengenannten Wolkenstreifen gänzlich, ersteres aber wiederholte sich noch mehrere Male, während der rothe Schein im Norden immer schwächer wurde und endlich gleichfalls verschwand <sup>3)</sup>.

Es hat uns bisher nicht an ausführlichen Beschreibungen des Nordlichts und des Gewitters gefehlt, die hauptsächlich das Prachtvolle der Erscheinungen in ihren ausgebildetsten Formen zur Darstellung bringen, ohne dafs da-

1) Ann. 1862 Bd. CXV, S. 659.

2) Es sind kleine Cumuli von grosser Durchsichtigkeit, die, wenn sie vor den Mond treten, die schönsten Lichtkränze liefern.

3) Aus den benachbarten Orten brachten die öffentlichen Blätter Nachricht und Beschreibung von Nordlichtern, welche um dieselbe Zeit gesehen worden waren.



durch die Erkenntniß der zu Grunde liegenden Ursachen wesentlich gefördert worden wäre. Dagegen hat man die weniger in die Augen fallenden, scheinbar, untergeordneten Phänomene meist unberücksichtigt gelassen, und doch sind es gerade diese nicht weniger charakteristischen Erscheinungen, die einen etwaigen Zusammenhang der beiden Hauptphänomene zu vermitteln, und dadurch zu ihrer gegenseitigen Aufklärung zu führen versprechen dürften. Wenn es z. B. bei der in No. 1 angeführten Beobachtung erlaubt ist, das im Beginne auftretende *Nordlicht*, die darauf folgenden *Stürme* mit intermittirenden *Gufsregen*, das sich ferner daran schließende *Gewitter*, und die zuletzt sich zeigenden *leuchtenden Wolken* als verschiedene Phasen eines und desselben Naturvorganges zu betrachten, der seinen ersten Grund in dem Zusammentreffen ungleich warmer Luftströmungen hatte; so wird damit nicht bloß der elektrischen Hypothese vom Polarlicht ein bedeutender Vor Schub geleistet, sondern auch ein helleres Licht in den Zusammenhang der Erscheinungen überhaupt gebracht seyn. Was die Beobachtung in No. 2 betrifft, so ist man zweifelhaft, ob man ein Gewitter oder ein Nordlicht, oder Beide zugleich vor sich hat, und eben dieser Umstand scheint auf die nahe Verwandtschaft beider Phänomene zu deuten und zur Entscheidung der Frage, ob das Polarlicht als ein »elektrisches« oder »magnetisches« Gewitter aufzufassen sey, nicht wenig beitragen zu können.

5. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Kobalt-  
cyanverbindungen.  
6. Die der Ferrihydroxynitrat- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  H $\text{NO}_3$   
analog construirten Verbindungen sind ausnehmend para-  
magnetisch. (Sitzungsberichte der Wien. Acad. Bd. XLVI.  
S. 175.)

### XIII. Ueber das magnetische Verhalten einiger Cyanverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts.

Aus einer von ihm angestellten ausführlichen Untersuchung über den genannten Gegenstand zieht Hr. Dr. J. Wiesener, Docent am k. k. polytechn. Institut in Wien, nachstehende Schlüsse.

1. Diejenigen Cyanverbindungen des Fe, Ni und Co, in welchen diese Metalle wie in einem Haloid- oder gewöhnlichen Salz enthalten sind, verhalten sich *paramagnetisch*.

2. Diejenigen Verbindungen, in welchen das Cyan mit einem der drei genannten Metalle zu einem zusammengesetzten Radical verbunden erscheint (in welchen also das Fe, Ni und Co nicht direct nachweisbar sind) können sowohl *paramagnetisch* als *diamagnetisch* seyn.

3. Die Verbindungen nach der allgemeinen Formel  $\text{Ni Cy}_2$ ,  $\text{Me}$  sind, soweit die bis jetzt gemachten Untersuchungen reichen, *diamagnetisch*.

4. Die Verbindungen von der Zusammensetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{Fe Cy}_3$ ,  $\text{HH}$  sind *diamagnetisch*, wenn der Wasserstoff durch diamagnetische Metalle vertreten ist, *paramagnetisch* hingegen, wenn der Wasserstoff durch magnetische Metalle ersetzt ist.

5. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Kobaltidcyanverbindungen.

6. Die der Ferridcyanwasserstoffsäure  $2(\text{Fe Cy}_3)$ ,  $\text{HHH}$  analog constituirten Verbindungen sind ausnahmslos *paramagnetisch*. (Sitzungsberichte der Wien. Akad. Bd. XLVI, S. 175).